

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARISpour obtenir le titre de Docteur de l'Université
(mention Sciences)

par

Lakshman WIJERATNE

=====

Thèse : Influence d'un conditionnement mécanique
sur les propriétés dynamiques en basse
fréquence des vulcanisats renforcés.

Soutenue le 6 Juillet 1970 devant la Commission d'Examen

M. le Professeur M. MAGAT	:	Président
M. le Professeur P. SIGWALT	:	Examineurs
M. P. THIRION	:	



A mes Parents

A ma Femme.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553014_0044

Avant - propos

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut Français du Caoutchouc (I.F.C.), sous la direction de Monsieur le Professeur M. MAGAT ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mes sentiments de reconnaissance iront également à Monsieur P. THIRION, Chef du Département des Recherches de l'I.F.C., pour le vif intérêt qu'il a porté sur ce travail.

Que Monsieur le Professeur P. SIGWALT trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en examinant ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur R. HUBLIN, Directeur des Recherches de l'I.F.C., et à Mademoiselle M. BOUCHER, Directeur des Etudes de l'Ecole d'Enseignement Technique de l'I.F.C., pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués avec beaucoup de bienveillance.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur R. CHASSET, Chef du Service Physique de l'I.F.C., qui m'a suivi et conseillé dans mon travail jour après jour, et en particulier pour l'aide qu'il m'a gracieusement accordée dans la rédaction de ce travail.

Je tiens à présenter également mes vifs remerciements aux membres de l'I.F.C. et en particulier à ceux de la Section Physique.

Il m'a été possible de réaliser ce travail grâce à une bourse accordée par le Gouvernement Français, que je remercie également.

S o m m a i r e

	<u>Page</u>
I - INTRODUCTION	1
II - GENERALITES	2
1°) Propriétés dynamiques	2
2°) Résistivité électrique	3
3°) Rémanence à l'allongement	3
III - APPAREILLAGES - METHODES DE MESURES	4
1°) Propriétés dynamiques	4
2°) Résistivité électrique	5
IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX	6
A. ETUDE PRELIMINAIRE	9
1°) Choix des dimensions de l'éprouvette	9
2°) Reproductibilité des mesures	10
3°) Choix d'un conditionnement mécanique .	12
a) Influence du temps de repos	
b) Influence de la durée θ de pré-extension	
B. ETUDE COMPARATIVE DES VULCANISATS	14
1°) Nature de l'élastomère	14
2°) Système de vulcanisation	15
3°) Type de noir de carbone	17
V - DISCUSSION	19
VI - CONCLUSION	24

Références

Annexe I

Annexe II

Légende des figures

- Fig. 1 Variations de G' et de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température.
- Engineering design with rubber, Payne & Scott p. 38, Maclarson and Sons Ltd. London (1960) -
- Fig. 2 Variations de G' et de $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence de sollicitations.
- Engineering design with rubber, Payne & Scott p. 34 -
- Fig. 3 Variations de G' et de $\text{tg}\delta$ en fonction de l'amplitude de déformation des vulcanisats contenant des quantités variables de noir de carbone. (Réf. cf. Fig. 1)
- Fig. 4 Variations de G' et de $\text{tg}\delta$ en fonction de la concentration volumique en noir de carbone.
- Rev. Gén. Caout. Plast. 45 187 (1968) -
- Fig. 5 Variations de la résistivité électrique des vulcanisats en fonction du taux de noir de carbone.
- Conductive rubber, Norman R.H., p. 15-16 Maclarson and Sons Ltd. London (1957)
- Fig. 6 Schéma de principe du pendule de torsion.
- Fig. 7 Diagramme d'enregistrement.
- Fig. 8 Schéma de principe de la mesure de la résistivité électrique.
- Fig. 9 Variations relatives de G' et de $\text{tg}\delta$ au cours du repos.
- Fig. 10 Influence de l'allongement de pré-extension sur les propriétés des mélanges I, VI et VII.
- Fig. 11 Influence de l'allongement de pré-extension sur les propriétés des mélanges I, VII, VIII et IX.
- Fig. 12 Influence de l'allongement de pré-extension sur les propriétés des mélanges I, II et III.

- Fig. 13 Influence de l'allongement de pré-extension sur les propriétés des mélanges I, IV et V.
- Fig. 14 Courbes tension - allongement du vulcanisat I : influence de tractions successives.
- Fig. 15 Courbes tension - allongement du vulcanisat VI : influence de tractions successives.
- Fig. 16 a Gonflement maximum dans le benzène en fonction de la durée de vulcanisation.
- Fig. 16 b Coefficient de réduction du gonflement en fonction de la durée de vulcanisation.

INFLUENCE D'UN CONDITIONNEMENT MECANIQUE
SUR LES PROPRIETES DYNAMIQUES EN BASSE FREQUENCE
DES VULCANISATS RENFORCES

I - INTRODUCTION

Une étude récente, effectuée à l'Institut Français du Caoutchouc, a montré qu'un très faible gonflement par un solvant altérerait notablement les propriétés dynamiques en basse fréquence des vulcanisats contenant des charges renforçantes (1). Cette observation est d'importance pour le calcul des amortisseurs, ressorts, accouplements élastiques, blocs antivibratoires, qui peuvent se trouver au contact de liquides susceptibles de les gonfler.

De même, on peut se demander si les caractéristiques dynamiques des pièces en caoutchouc évoluent du fait du travail mécanique auquel elles sont soumises en service. Dans l'affirmative, il serait intéressant de définir un conditionnement mécanique afin de compléter utilement les mesures généralement effectuées sur des éprouvettes fraîchement vulcanisées par des déterminations après fatigue des matériaux.

La nécessité d'un tel conditionnement préalable a déjà été signalée par plusieurs chercheurs, notamment par la British Standards Institution dès 1950 (2). Toutefois, il ne semble pas que ces divers travaux aient donné lieu, jusqu'à maintenant, à des conclusions très positives.

La présente étude a été entreprise afin de voir comment il est possible de combler cette lacune. En plus des propriétés dynamiques en basse fréquence, on a mesuré la rémanence à l'allongement et la résistivité électrique en courant continu. On sait, en effet, que cette dernière est en étroite corrélation avec la "structure" du noir de carbone au sein du caoutchouc.

II - GENERALITES

1°) Les propriétés dynamiques

Le caoutchouc doit son élasticité au grand nombre de configurations possibles de ses chaînes macromoléculaires. Lors d'une déformation, la contrainte est supportée par les chaînes et, au moment du relâchement, celles-ci regagnent la configuration statistiquement la plus probable. Des frottements moléculaires se produisent au cours de la déformation, il en résulte une absorption d'énergie : ainsi, le caoutchouc n'est pas parfaitement élastique, mais possède en même temps des propriétés élastiques et visqueuses.

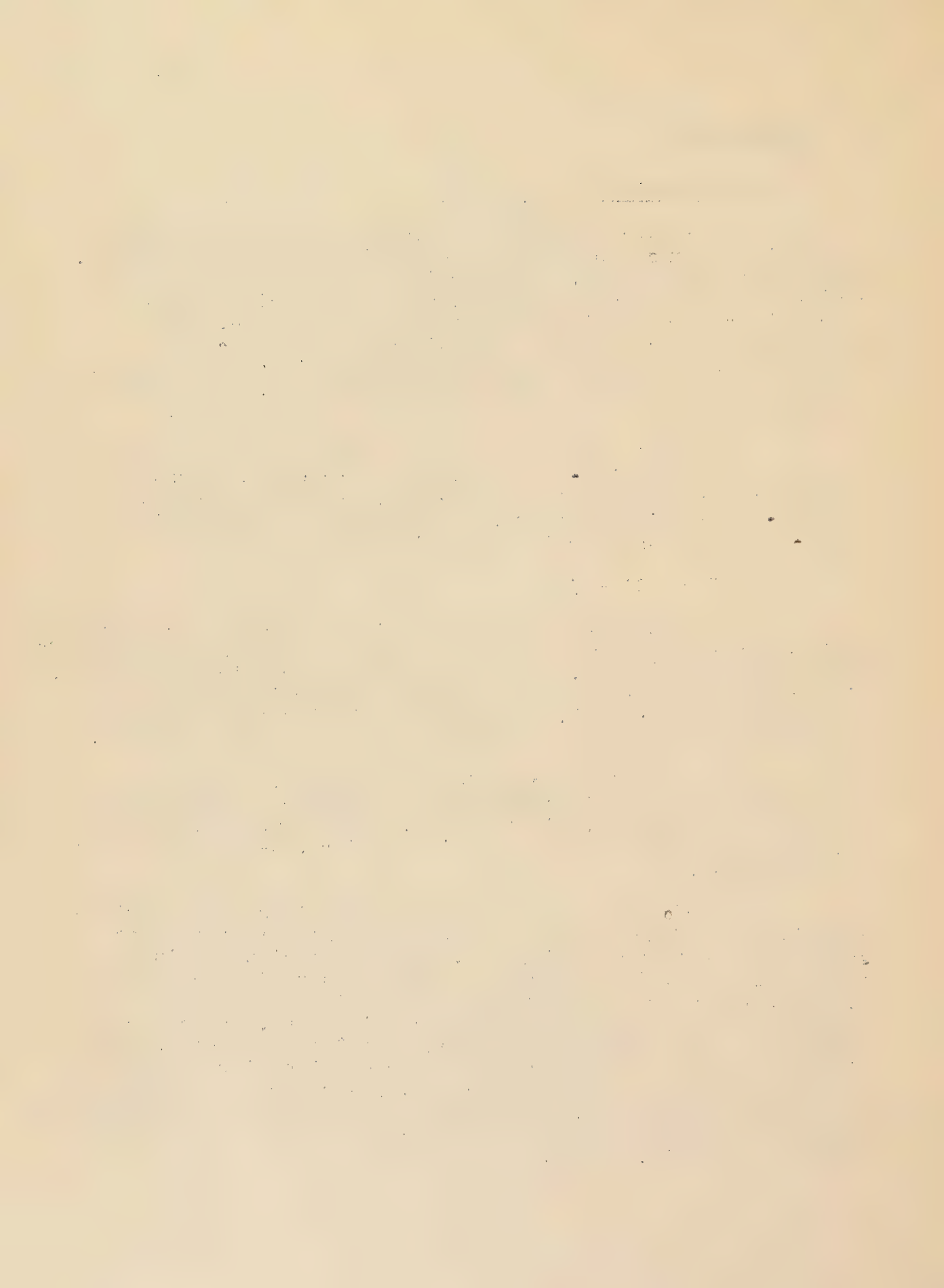
Un essai dynamique permet l'appréciation des deux composantes : élastique et visqueuse de réaction. Lorsque l'amplitude de déformation est faible, on définit un module complexe de cisaillement G^* , décomposable en une partie réelle G' et en une partie imaginaire G'' :

$$G^* = G' + jG''$$

Le module de conservation G' représente la composante **en phase** avec la déformation et le module de pertes mécaniques G'' celle déphasée de $\pi/2$. Au cours d'une déformation périodique, l'énergie élastiquement accumulée est proportionnelle à G' et l'énergie dissipée à G'' . La quantité $G''/G' = \tan \delta$ exprime la capacité du matériau d'amortir les vibrations mécaniques.

Les propriétés dynamiques dépendent, d'une part, des conditions d'essai (**température**, fréquence et amplitude de la déformation) et, d'autre part, de la composition du mélange (plus spécialement, de l'élastomère, des charges, des plastifiants).

A fréquence constante, les variations des propriétés dynamiques en fonction de la température sont représentées schématiquement sur la figure 1. De part et d'autre d'une température T_1 , les propriétés dynamiques varient considérablement, le matériau passant de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Lorsque la fréquence s'abaisse, la température T_1 diminue et, pour des sollicitations extrêmement lentes, elle s'identifie avec la température de transition vitreuse T_g du caoutchouc (pour les caoutchoucs d'usage général, T_g se situe en-dessous de -50°C). Aux très hautes fréquences, le comportement du caoutchouc est semblable à celui observé aux basses températures (fig. 2) (3).



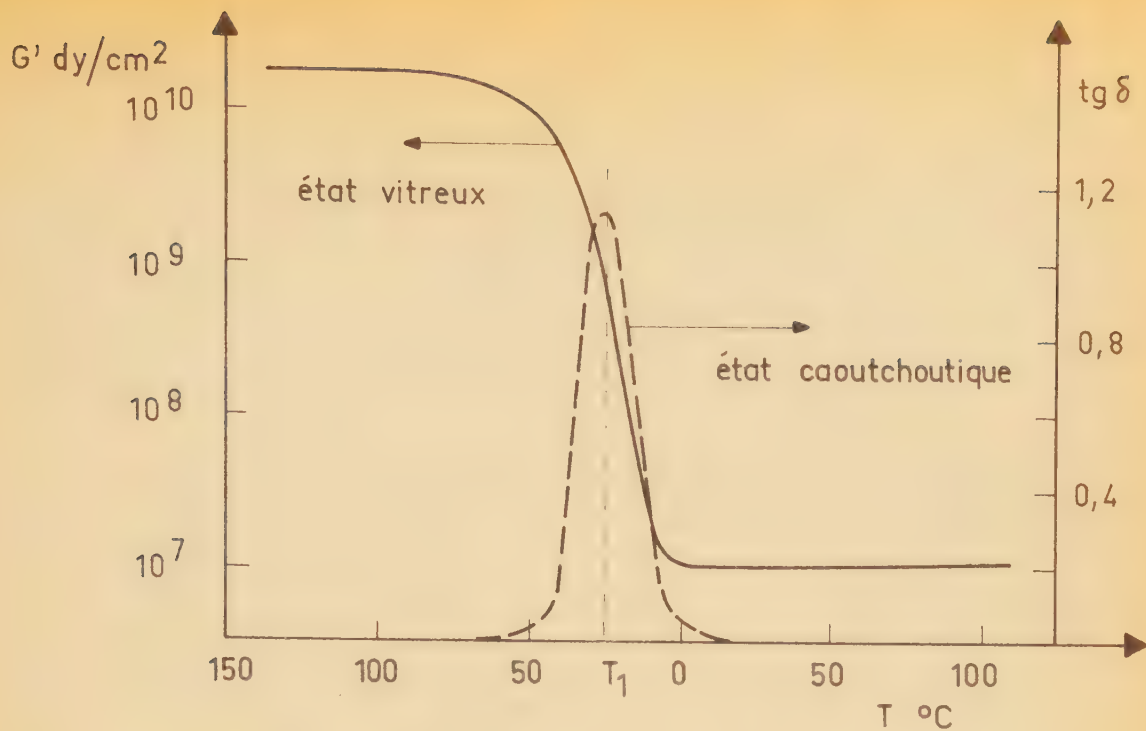


FIG. 1 - VARIATIONS DE G' ET DE $\text{tg } \delta$ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE, FRÉQUENCE 1,5 - 2,0 HERTZ.

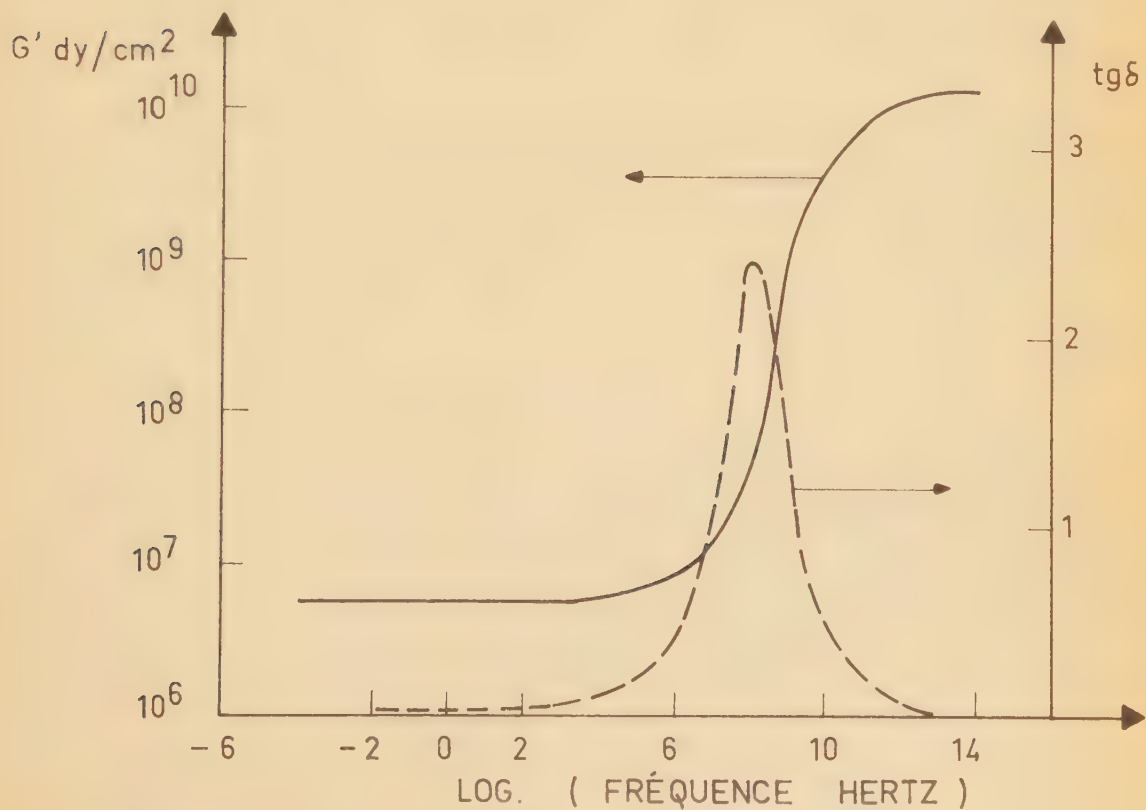


FIG. 2 - VARIATIONS DE G' ET DE $\text{tg } \delta$ EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE DE SOLLICITATIONS, TEMPÉRATURE 0°C.

L'influence de l'amplitude des sollicitations est surtout marquée pour les vulcanisats renforcés par des noirs de carbone (fig. 3). Les variations des propriétés dynamiques qui en résultent ont été attribuées à un "effet de structure", très fragile, du noir au sein de la matrice caoutchouc, lequel serait facilement détruit par des sollicitations de faible amplitude (3).

La nature de l'élastomère intervient principalement par sa température de transition vitreuse. L'incorporation de charges augmente en général la rigidité des vulcanisats ainsi que les pertes mécaniques. A cet égard, la nature et la concentration de la charge jouent un rôle essentiel : des noirs de carbone renforçants ont plus spécialement un effet très important (fig. 4). La présence de plastifiants diminue sensiblement la rigidité des vulcanisats renforcés, sans toutefois modifier leur capacité d'amortissement (1).

2°) La résistivité électrique

La résistivité d'un vulcanisat pure-gomme se situe entre 10^{10} à 10^{16} ohm cm. Elle diminue considérablement par l'incorporation de noir de carbone. Les particules "unitaires" de ces derniers ont une structure graphitique et présentent de fortes interactions entre elles : elles ont donc tendance à s'agglomérer et à former des chapelets plus ou moins continus (4).

La figure 5 montre l'effet considérable de la concentration en noir de carbone sur la résistivité électrique des vulcanisats. On admet, en général, que la conductibilité ne peut devenir importante que si les particules de noir sont suffisamment rapprochées, les électrons ne pouvant franchir qu'environ une distance de 10 Å au sein de la matrice caoutchouc (5).

3°) La rémanence à l'allongement

Un échantillon étiré de caoutchouc, une fois relâché, ne reprend pas instantanément ses dimensions initiales, mais y revient à des vitesses dépendant du matériau et des conditions d'essai. Dans le cas des vulcanisats chargés, en plus de ce phénomène d'élasticité retardée, une déformation permanente peut subsister même après un temps de repos très long. Certains auteurs attribuent ce phénomène à des ruptures de liaisons au sein des vulcanisats (6).

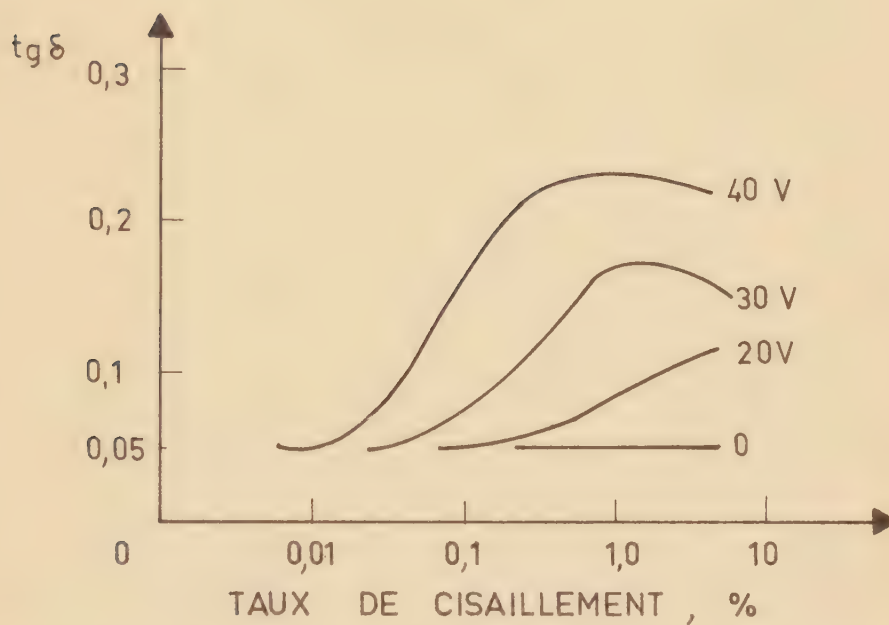
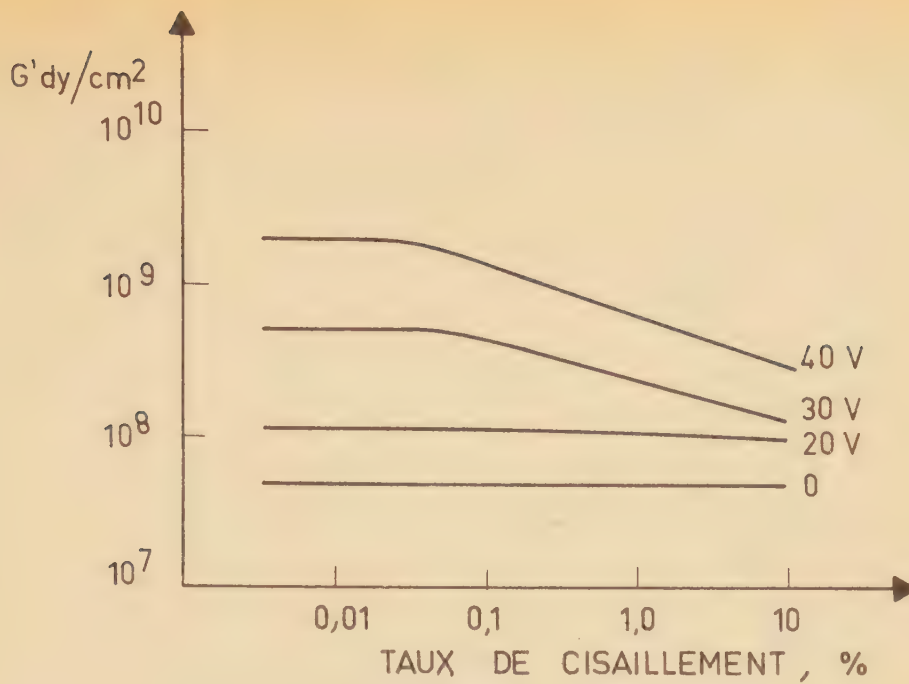


FIG. 3 - VARIATIONS DE G' ET DE $\text{tg } \delta$ EN FONCTION DE L'AMPLITUDE DE DEFORMATION DES VULCANISATS CONTENANT DES QUANTITES VARIABLES DE NOIR DE CARBONE, FREQUENCE 0,5 HERTZ.

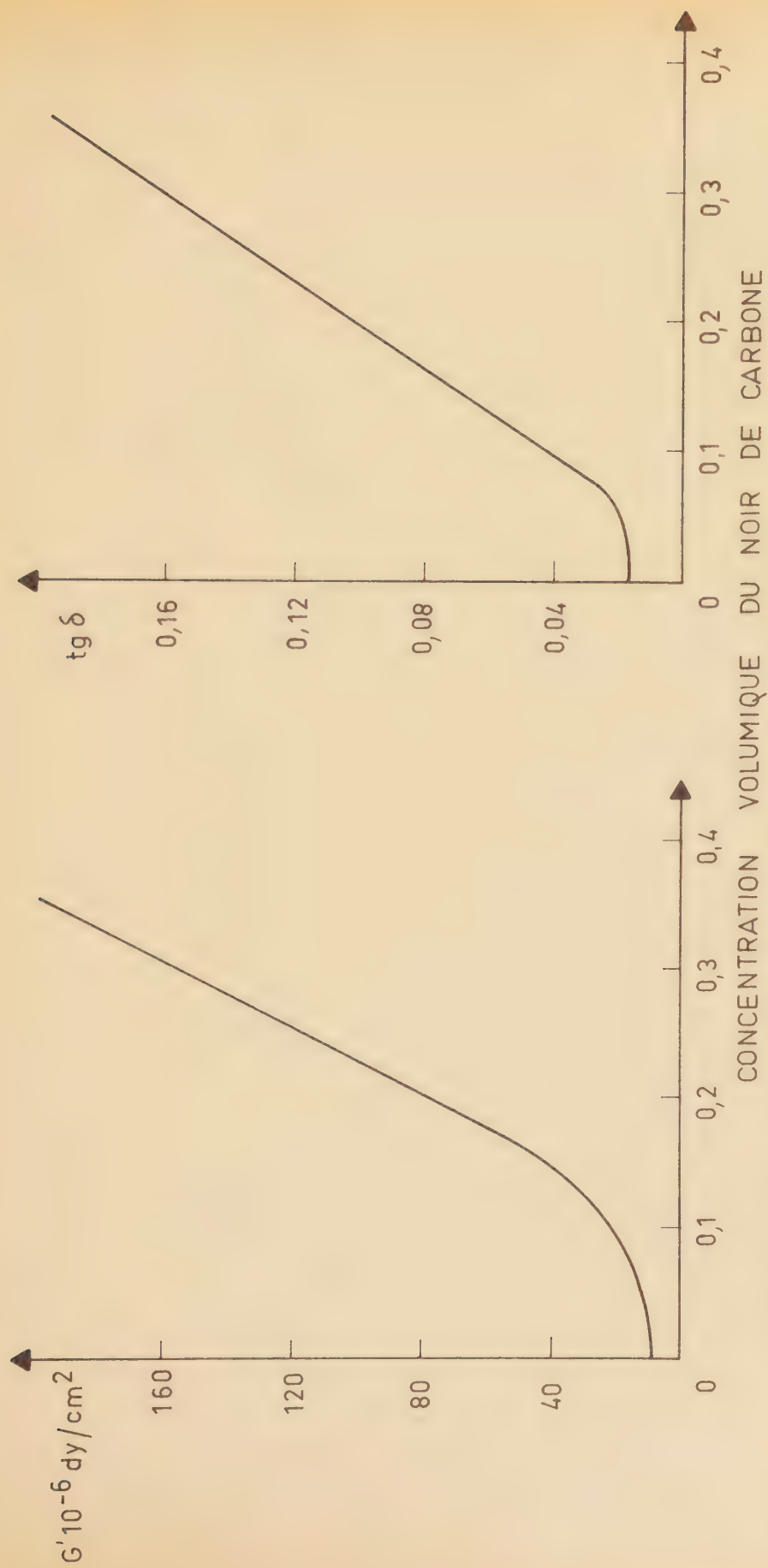


FIG. 4 - VARIATIONS DE G' ET DE $\text{tg } \delta$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION VOLUMIQUE EN NOIR DE CARBONE, FREQUENCE 0,1 HERTZ, TEMPERATURE 25°C.

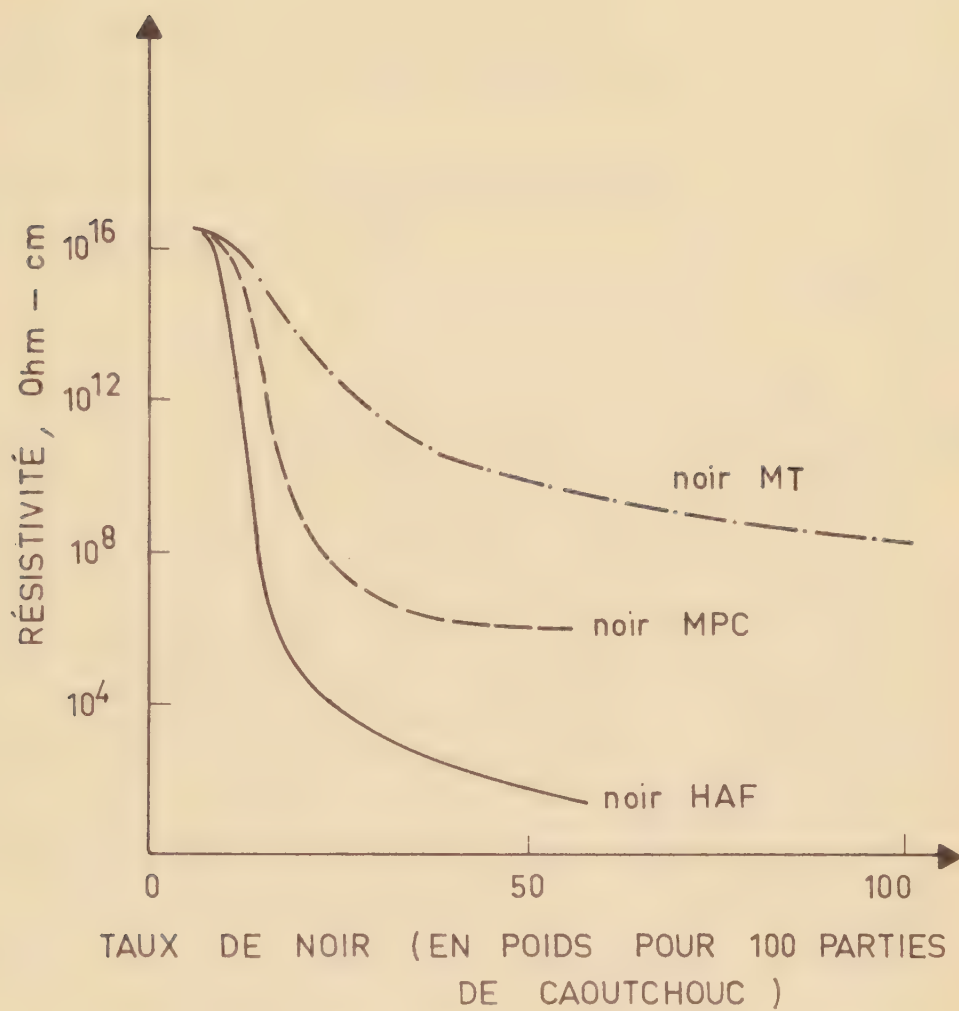


FIG. 5 - VARIATIONS DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES VULCANISATS EN FONCTION DU TAUX DE NOIR DE CARBON.

La rémanence $R \%$ est définie par la relation

$$R \% = \frac{l_t - l_0}{l_0} \times 100$$

l_t = longueur finale de l'éprouvette

l_0 = longueur initiale de l'éprouvette

III - APPAREILLAGES - METHODES DE MESURES

1°) Propriétés dynamiques

On a utilisé un pendule de torsion à oscillations libres (fig. 6) (7).

Celui-ci comporte un levier A suspendu à un fil d'acier B. On fait varier les moments d'inertie du système en plaçant sur le levier des masses M. L'éprouvette C est montée verticalement entre deux mâchoires, la mâchoire inférieure D est fixe. La mâchoire supérieure E, mobile, est solidaire du levier. L'ensemble est équilibré au moyen du contrepoids F. Ainsi, l'éprouvette se trouve exempte de toute contrainte dans la direction verticale. L'éprouvette est enfermée dans une enceinte thermostatée G, et la température mesurée par un thermocouple H. On donne au levier un petit déplacement horizontal, et l'échantillon se met à osciller librement. L'amplitude des vibrations amorties est enregistrée, sans frottement, grâce à une étincelle électrique I, sur un tambour J recouvert d'un papier électrosensible. On détermine la pseudo-fréquence γ du mouvement et son décrétement logarithmique Λ (fig. 7). On peut en déduire le module de conservation et l'angle des pertes mécaniques à partir des relations suivantes :

$$G' = \frac{4 \pi^2 I}{K} \gamma^2 \left[1 + \frac{\Lambda^2}{4 \pi^2} \right]$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Lambda}{\pi} \left[1 / \left(1 + \frac{\Lambda^2}{4 \pi^2} \right) \right]$$

K = facteur de forme de l'éprouvette

I = moment d'inertie du système.

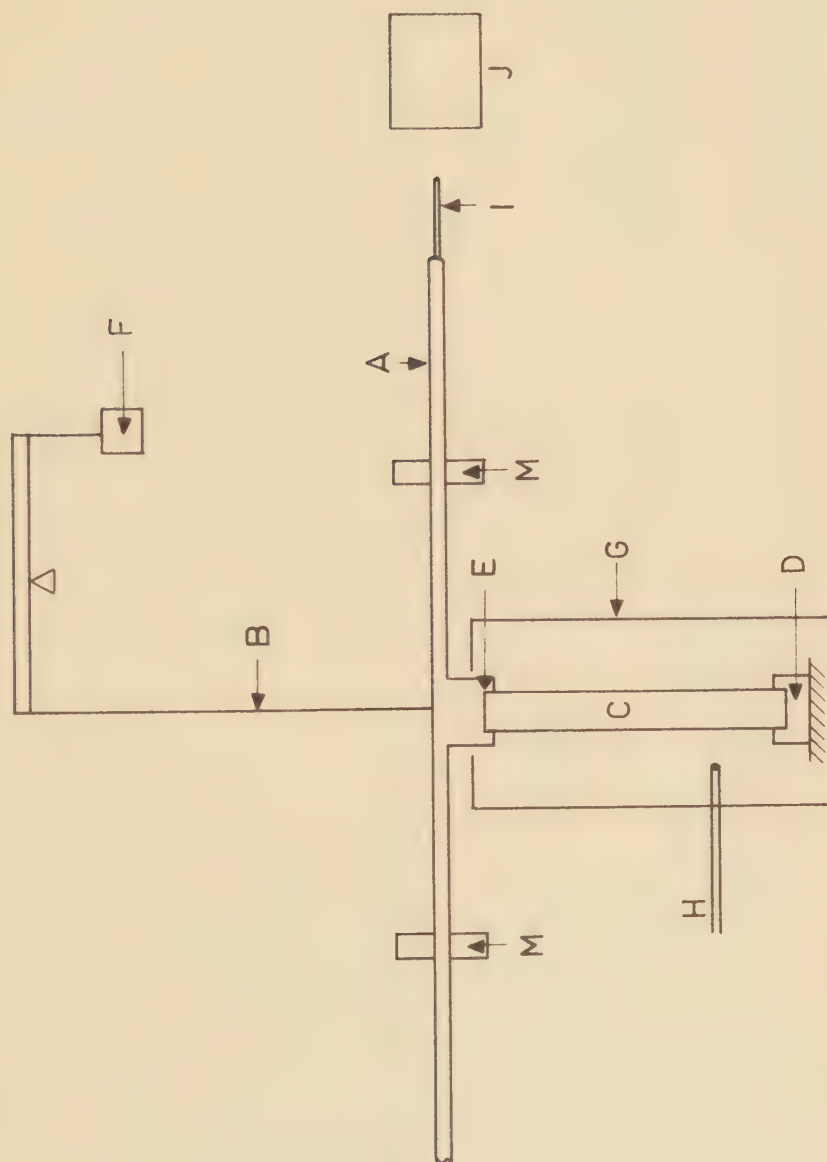


FIG. 6 - SCHEMA DE PRINCIPE DU PENDULE DE TORSION.

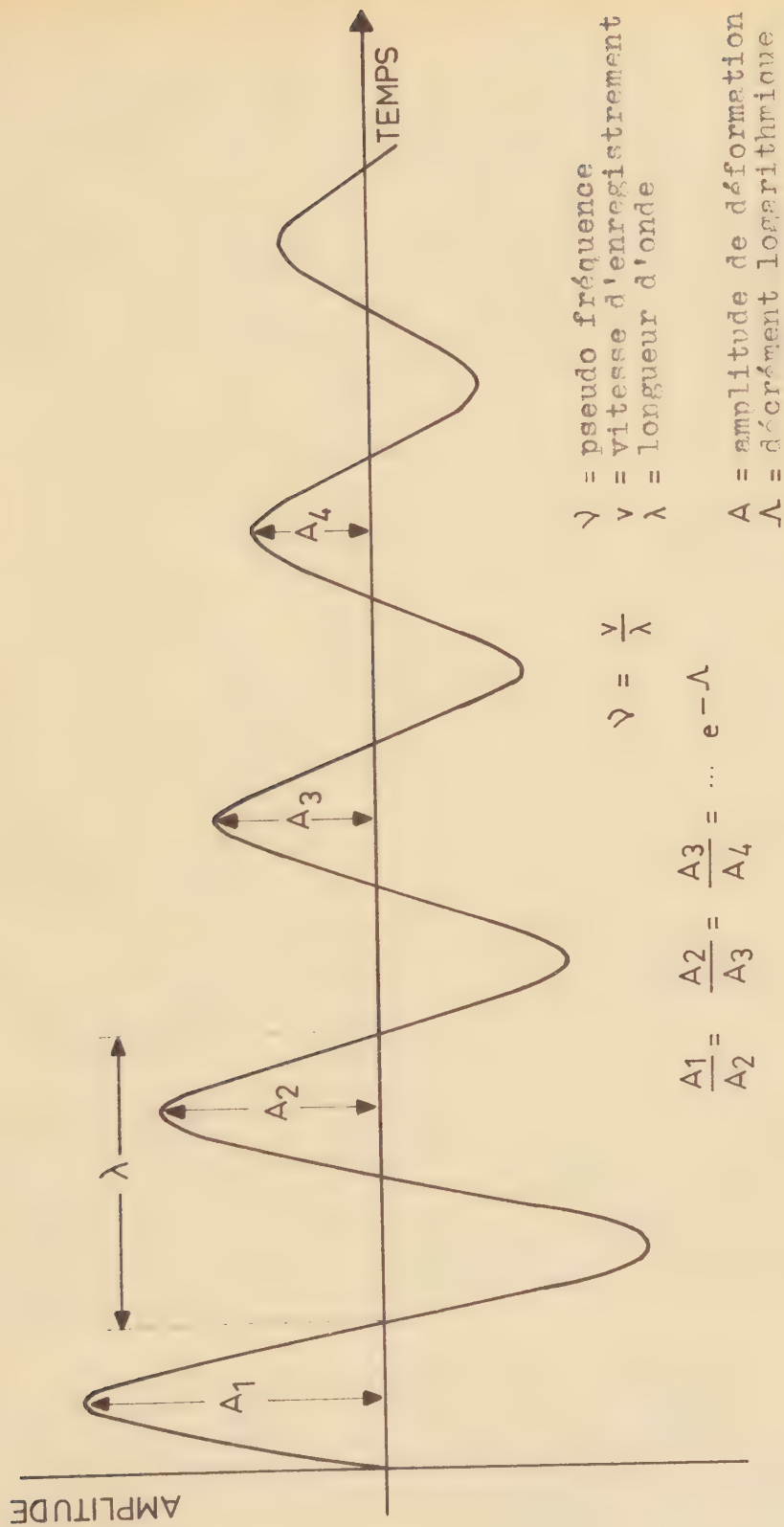


FIG. 7 - DIAGRAMME D'ENREGISTREMENT.

Pour tous les vulcanisats étudiés, $\text{tg } \delta$ était inférieur à 0,2 . Nous avons donc négligé le terme $\frac{\lambda^2}{4\pi^2}$

par rapport à l'unité dans les calculs. Par contre, la rigidité du fil d'acier nécessite une correction non négligeable dans la plupart des cas examinés. En effet, dans l'équation du mouvement pendulaire, il est indispensable de tenir compte de l'élasticité du fil de suspension, qui s'ajoute à celle de l'éprouvette, sans toutefois modifier le terme d'amortissement (1).

Ainsi, on obtient finalement les relations suivantes :

$$G' = \frac{4 \pi^2 I^2}{K} \gamma^2 \left[1 - \frac{\gamma_0^2}{\gamma^2} \right]$$

$$\text{tg } \delta = \frac{\lambda}{\pi} \left[\frac{1}{h} - \frac{\gamma_0^2}{\gamma^2} \right]$$

γ_0 = fréquence du pendule

Le terme correctif $\left(\frac{\gamma_0}{\gamma} \right)^2$ est inférieur à 0,1 pour les vulcanisats les plus rigides et peut atteindre au maximum 0,25 pour les plus souples.

Dans la présente étude, la température d'essai a été maintenue uniformément à 25°C et la fréquence voisine de 0,3 Hertz.

2°) Résistivité électrique

La détermination de la résistivité électrique dans le cas des vulcanisats isolants s'effectue aisément, mais dans le cas des vulcanisats relativement conducteurs des difficultés se présentent ; la résistance volumique de l'éprouvette devenant comparable à la résistance de contact entre les électrodes et l'éprouvette. On peut éliminer l'influence de ces résistances de contact en utilisant la méthode potentiométrique suivante (8).

Une tension de 6 volts est appliquée aux extrémités de l'éprouvette (fig. 8). L'intensité du courant traversant le vulcanisat est lue sur un milliampèremètre. Une sonde reliée à un voltmètre à lampes d'une résistance d'entrée supérieure à 10^{12} ohms permet d'observer la chute de potentiel entre deux sections droites de l'éprouvette. On calcule

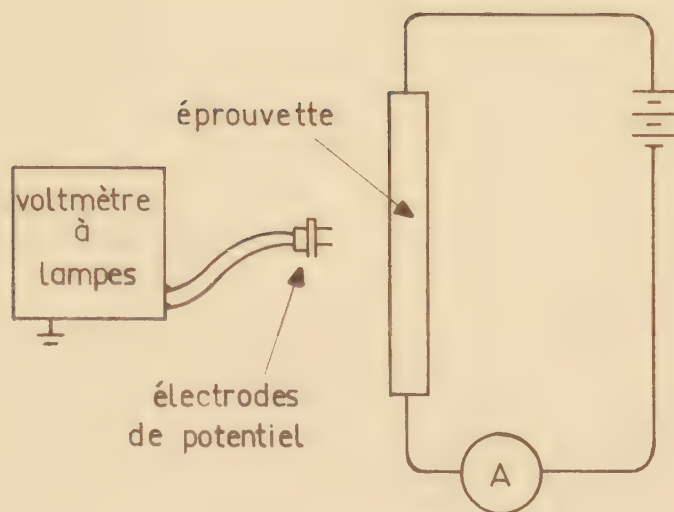


FIG. 8 - SCHEMA DE PRINCIPE DE LA MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE.

la résistivité de la portion correspondante de l'éprouvette par la relation :

$$\rho = \frac{V}{i} \cdot \frac{S}{l}$$

V = chute de potentiel

i = intensité du courant

S = section de l'éprouvette

l = distance entre électrodes

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude a été effectuée sur 9 vulcanisats à base de trois élastomères d'usage général : le caoutchouc naturel, un copolymère butadiène - styrolène (SBR 1500, à 23 % de styrolène) et le cis-polybutadiène (BR 1220). Différents types de noir de carbone ont été incorporés, à raison de 30 volumes pour 100 parties de caoutchouc. En outre, on a utilisé deux systèmes de vulcanisation : soufre - accélérateur et peroxyde organique. La composition des mélanges est indiquée au tableau I.

Les propriétés technologiques classiques, les propriétés dynamiques et la résistivité électrique mesurées sur des éprouvettes fraîchement vulcanisées à l'optimum sont rassemblées dans le tableau II.

Tableau I
Composition des mélanges étudiés

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100	-	-	100	-
SBR 1500	-	-	-	-	-	100	-	-	-
Polybutadiène BR 1220	-	-	-	-	-	-	100	-	100
Oxyde de zinc	5	5	5	5	5	5	3	-	-
Acide stéarique	3	3	3	3	3	3	2	-	-
Antioxygène (PBN)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Soufre	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,75	1,4	-	-
Santocure NS	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,25	1,2	-	-
Résine cumérone	-	-	-	-	-	3	5	-	-
Peroxyde de dicumyle	-	-	-	-	-	-	-	2	0,4
HA F	54	-	-	-	-	54	54	54	54
MT	-	54	-	-	-	-	-	-	-
MPC	-	-	54	-	-	-	-	-	-
HA F - BS	-	-	-	54	-	-	-	-	-
HA F - HS	-	-	-	-	54	-	-	-	-

Tableau II

Propriétés des vulcanisats mesurées sur des éprouvettes
fraîchement vulcanisées

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Vulcanisation	T° C	143	143	155	143	143	155	155	155	155
	t (m)	18	18	15	22	24	22	18	15	60
Résistance à la rupture (Kg/cm ²)		280	218	270	262	258	250	100	190	105
Allongement à la rupture (%)		460	560	480	520	450	420	340	350	450
Dureté Shore A (degrés)		67	54	69	65	68	66	60	55	51
Module dynamique (G' x 10 ⁻⁶ dynes/cm ²) [*]		87	13	100	96	90	84	37	36	20
Angle de pertes mécaniques (tg δ x 10 ²) [*]		6	3,0	6,4	6,3	6,7	12	9	11,5	14
Résistivité (ohm-cm) ρ x 10 ⁻³		0,5	-	60	0,3	0,2	3,0	60	10	40

* mesuré à 25° C et à 0,3 hertz

A. ETUDE PRELIMINAIRE

Au début, il a été nécessaire de préciser les conditions expérimentales en fixant les dimensions des éprouvettes, ainsi qu'un mode de conditionnement mécanique. Cette étude a été principalement réalisée avec le mélange I à base de caoutchouc naturel et de noir HAF.

1°) Choix des dimensions de l'éprouvette

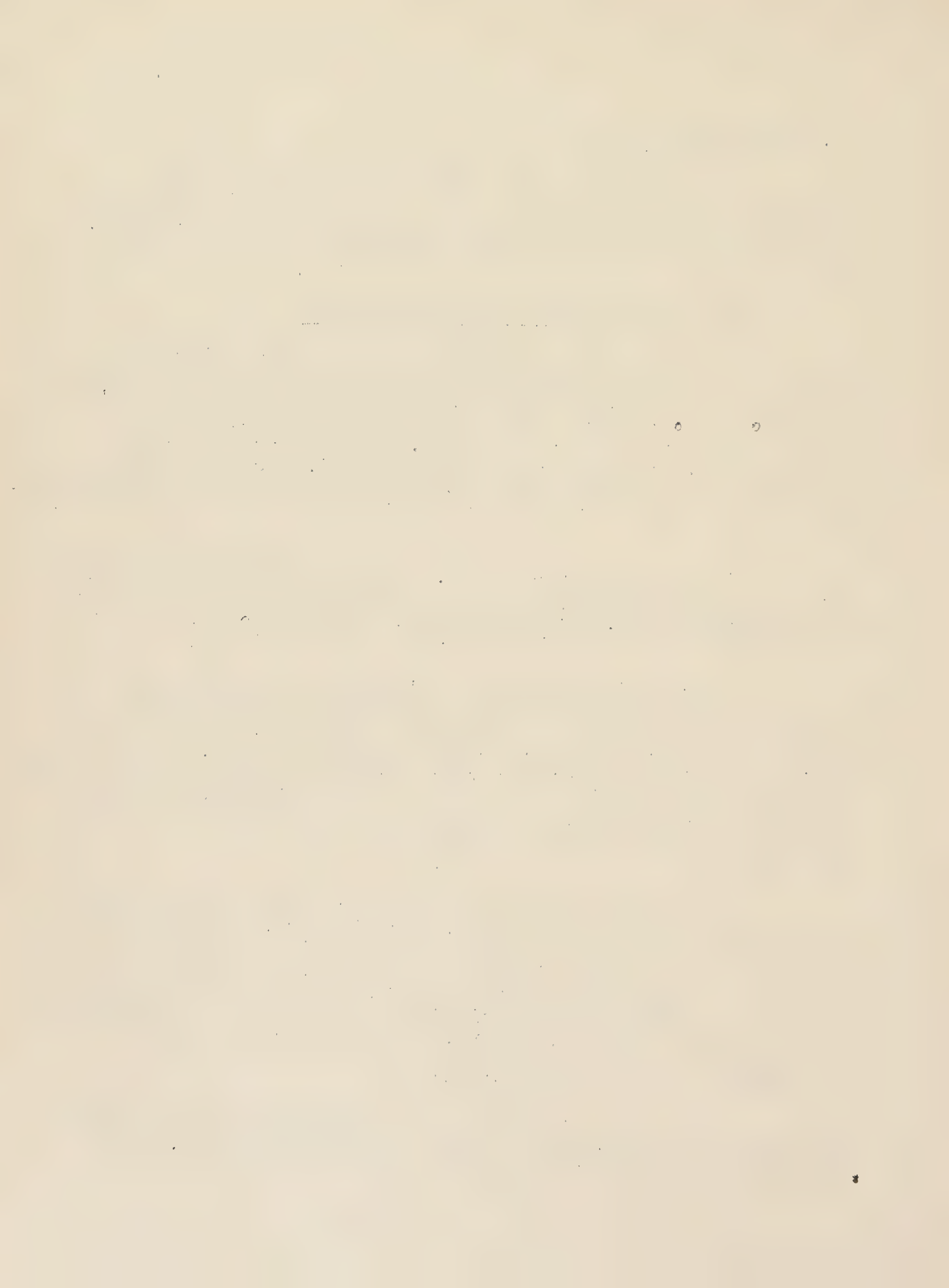
Dans un essai dynamique à oscillations libres, l'amplitude de la déformation décroît progressivement au cours de l'essai. De plus, en torsion, le taux de cisaillement n'est pas uniforme dans une section droite de l'éprouvette mais augmente avec la distance de l'axe. Il est donc essentiel de s'assurer que, dans les conditions d'essai, les propriétés dynamiques sont pratiquement indépendantes du taux de déformation, afin que les équations du pendule puissent s'appliquer valablement.

Pour vérifier ce point, on peut examiner dans quelle mesure les propriétés dynamiques dépendent des dimensions des éprouvettes puisque, pour un angle de torsion donné, le taux de cisaillement dépend directement de ces dernières.

En ce qui concerne l'épaisseur, on ne peut songer à découper des éprouvettes dans des plaques d'épaisseurs différentes, du fait de la dispersion inévitable d'une plaque à l'autre. Nous avons donc essayé de faire adhérer, en les appliquant soigneusement les unes sur les autres, des éprouvettes prélevées dans une même plaque de 2 mm d'épaisseur. Malgré les précautions prises, nous n'avons pas obtenu de résultats cohérents et nous avons arbitrairement retenu pour la suite de l'étude une épaisseur de 2 mm.

Le dispositif expérimental ne permet pas d'utiliser une largeur supérieure à 15 mm ; par ailleurs, l'éprouvette devient trop souple et par suite la précision diminue si cette dimension est nettement inférieure à 10 mm. Nous avons donc étudié deux largeurs : 10 et 15 mm et, comme on pouvait s'y attendre, aucune différence significative n'a pu être observée entre les deux séries de mesure. On a alors choisi 15 mm pour la largeur de l'éprouvette, ce qui présente l'avantage d'augmenter quelque peu sa rigidité.

Par contre, il nous a été possible de faire varier la longueur de l'éprouvette dans un rapport de 1 à 3. Afin d'éliminer la dispersion d'une éprouvette à l'autre, on a



tout d'abord mesuré les propriétés dynamiques d'une éprouvette de 150 mm de long (15 mm de large et 2 mm d'épaisseur), puis recoupé cette dernière afin d'obtenir une éprouvette de 50 mm. Les mesures ont été effectuées sur 4 éprouvettes différentes et pour les 3 moments d'inertie du pendule.

Au fur et à mesure que l'amplitude de l'oscillation diminue, on a constaté sur les enregistrements que la fréquence et le décrétement logarithmique restent rigoureusement constants pour les éprouvettes de 150 mm de long. Par contre, pour les éprouvettes de 50 mm, qui sont soumises à un taux de cisaillement trois fois plus grand, la fréquence augmente légèrement tandis que le décrétement logarithmique diminue quelque peu. Dans ce dernier cas, on calcule le module de conservation G' et la tangente de l'angle de pertes à partir des valeurs de la fréquence et du décrétement logarithmique lues sur les diagrammes d'enregistrement pour de faibles amplitudes d'oscillation. Comme on pouvait s'y attendre d'après les travaux de Payne (3), on trouve sensiblement les mêmes valeurs de G' et de $\tan \delta$ pour les éprouvettes de 50 mm et 150 mm de longueur.

Il est donc indiqué d'utiliser l'éprouvette 150 x 15 x 2 mm, puisqu'elle conduit à des valeurs de propriétés dynamiques indépendantes du taux de déformation. Pour cette raison, l'étude a été effectuée avec ce type d'éprouvette.

2°) Reproductibilité des mesures

Parmi les causes de dispersion des résultats, il faut distinguer celles dues à l'appareillage et celles liées au mélange.

Afin de préciser l'importance des premières, nous avons effectué 5 répétitions sur une même éprouvette pour les trois moments d'inertie du pendule. Les résultats sont indiqués au tableau III. On constate que la reproductibilité est bonne, l'erreur expérimentale ne dépasse pas 1,5 % pour G' et 3 % pour $\tan \delta$. En outre, comme on pouvait s'y attendre, puisque la fréquence ne varie qu'entre 0,30 et 0,05 Hertz, les variations de G' et de $\tan \delta$ en fonction de ce paramètre sont très faibles, bien que l'analyse de variance montre qu'elles sont significatives. Dans la suite de notre travail, nous n'utiliserons donc que le plus faible moment d'inertie correspondant, pour la plupart des vulcanisats, à une fréquence voisine de 0,3 Hertz.

Tableau III

Propriétés dynamiques du mélange I - Influence de la répétition des mesures sur une même éprouvette (150 x 15 x 2 mm)
température 25° C

fréquence Hertz essai	$G' \times 10^{-5}$ dynes/cm ²			$\text{tg } \delta \times 10^2$		
	0,3	0,12	0,05	0,3	0,12	0,05
1	98,9	103,5	101,9	5,87	5,18	5,79
2	99,4	102,1	103,5	5,59	5,33	5,86
3	99,4	100,1	103,5	5,57	5,42	5,53
4	99,1	102,1	103,5	5,54	5,39	5,73
5	99,1	102,8	104,6	5,33	5,33	5,74
Moyenne	99,2	102,1	103,4	5,58	5,33	5,73

Nous avons également examiné la dispersion des résultats d'une préparation d'un mélange à une autre, car il était important de savoir si les valeurs que nous obtenions étaient bien caractéristiques d'une formule de mélange donnée.

A cet effet, trois préparations du mélange I ont été réalisées et on a mesuré les propriétés dynamiques sur 5 éprouvettes pour chacune d'elles. L'analyse de variance des résultats indiqués tableau IV montre que les différences entre les préparations ne sont pas significatives, étant donné la dispersion relativement importante des résultats d'une éprouvette à l'autre à l'intérieur d'une même préparation. L'erreur expérimentale est en effet de 6 % pour G' et de 9 % pour $\text{tg } \delta$.

Afin de minimiser cette erreur expérimentale, nous exprimerons l'influence du conditionnement mécanique par le rapport des propriétés mesurées après et avant traitement. Par exemple, pour le module de conservation : G'_1/G'_0

Tableau IV

Propriétés dynamiques de vulcanisats du mélange I
correspondant à des préparations différentes
- Fréquence 0,3 Hertz - Température 25° C -

P r é p a r a t i o n					
n° 1		n° 2		n° 3	
$G' \times 10^{-6}$ dynes/cm ²	$tg \delta \times 10^2$	$G' \times 10^{-6}$ dynes/cm ²	$tg \delta \times 10^2$	$G' \times 10^{-6}$ dynes/cm ²	$tg \delta \times 10^2$
82,8	5,74	99,0	5,02	82,6	6,1
85,1	5,86	96,0	5,35	85,3	5,8
92,2	5,92	93,0	5,47	80,5	5,7
82,4	4,81	85,9	5,91	82,6	5,8
83,7	5,67	85,8	4,88	85,3	5,9
M o y e n n e					
86,6	5,6	91,9	5,32	83,2	5,86

3°) Choix d'un conditionnement mécanique

Etant donnée la forme parallélipipédique de l'éprouvette utilisée pour l'essai au pendule de torsion, on peut pratiquer soit un conditionnement mécanique "statique" comme une simple élongation plus ou moins prolongée, soit "dynamique" tel que des allongements répétés. En fait, le conditionnement statique est plus facile de mise en oeuvre et comme par ailleurs quelques essais comparatifs n'ont pas montré de différences significatives entre les deux modes de conditionnement, nous avons rapidement opté pour le mode opératoire suivant :

- extension de l'éprouvette à un allongement donné A%
- maintien de la déformation pendant θ minutes
- suppression de la contrainte.

Examinons maintenant l'influence sur les propriétés dynamiques du temps de repos et de la durée d'extension.

a) Influence du temps de repos

Pour effectuer correctement les mesures au pendule de torsion, il est indispensable que, durant l'essai, les dimensions de l'éprouvette restent constantes. Or, la longueur d'une éprouvette, étirée à 100 % pendant 24 heures, diminue rapidement au début du relâchement puis progressivement pendant environ une dizaine d'heures. On n'a donc commencé l'examen de l'influence du temps de repos sur les propriétés dynamiques qu'à partir d'une vingtaine d'heures, afin d'atteindre une stabilisation suffisante des dimensions des éprouvettes.

La figure 9 illustre le comportement que nous avons observé au cours du repos pour différents vulcanisats, quelle que soit la durée de pré-extension : la tangente de l'angle de pertes reste sensiblement constante, alors que le module de conservation G' augmente progressivement.

Après une durée de l'ordre de 20 jours, les variations de G' deviennent négligeables. On a constaté, par ailleurs, qu'un chauffage de l'éprouvette à 70° C pendant 4 heures accélérerait considérablement ce retour vers un quasi équilibre.

Pour caractériser le "souvenir" laissé par le conditionnement mécanique, on a donc opéré comme suit :

- mesure des propriétés dynamiques de l'éprouvette avant déformation ;
- conditionnement de l'éprouvette ;
- après suppression de la contrainte, chauffage à 70° C de l'éprouvette pendant 4 heures ;
- 24 heures après, mesure à nouveau des propriétés dynamiques.

b) Influence de la durée θ de pré-extension

Nous avons choisi un allongement relativement modéré : 100 % , et fait varier la durée de pré-extension entre 20 minutes et 100 heures. Dans l'ensemble, pour les divers vulcanisats, ce paramètre n'influence pratiquement pas les valeurs limites du module de conservation G' , puisque les variations ne dépassent pas 7 % dans les cas les plus marqués.

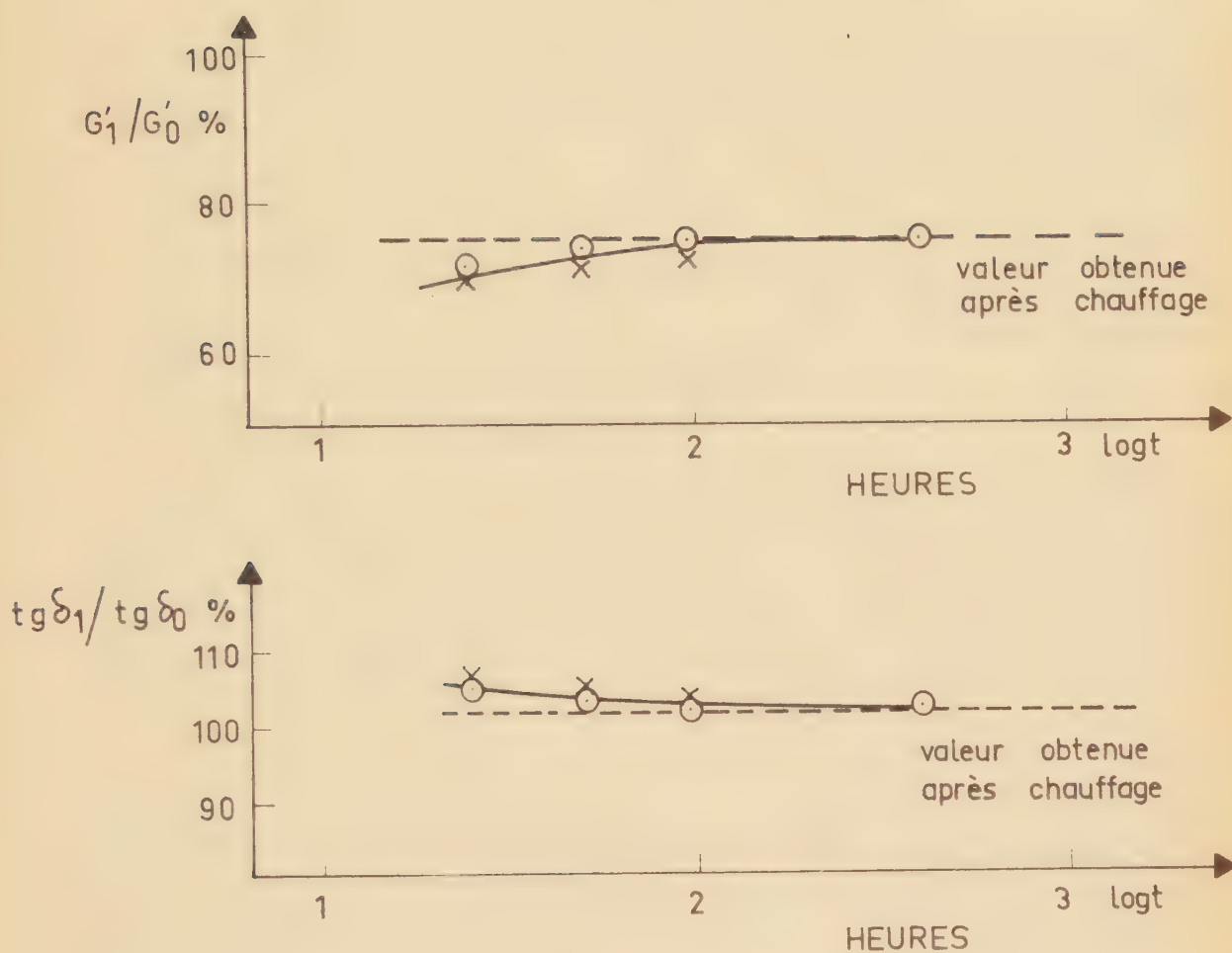


FIG. 9 - VARIATIONS RELATIVES DE G' ET DE $\text{tg } \delta$ AU COURS DU REPOS.
Allongement 100 %, durée d'extension 300 minutes.

En définitive, nous avons retenu une durée de pré-extension uniforme de 24 heures et défini la sévérité du conditionnement mécanique seulement par le taux de pré-extension.

B. ETUDE COMPARATIVE DES VULCANISATS

Pour décrire l'influence de l'allongement de pré-extension sur les propriétés dynamiques, la résistivité électrique et la rémanence des différents vulcanisats, nous allons présenter successivement les résultats relatifs aux :

- . mélanges I, VI et VII , ce qui permettra de comparer les trois élastomères examinés ;
- . mélanges VIII et IX , par comparaison avec les mélanges I et VII, on verra l'influence du système de vulcanisation ;
- . mélanges I, II, III, IV et V , qui ne diffèrent que par la nature du noir de carbone incorporé.

1°) Nature de l'élastomère

Les résultats des essais réalisés sur les mélanges I (caoutchouc naturel), VI (SBR) et VII (cis-polybutadiène) sont rassemblés dans le tableau V et sur la figure 10. On remarque que les variations de $\tan \delta$ après conditionnement mécanique sont, dans tous les cas, très faibles et peu significatives. La capacité d'amortissement de ces trois vulcanisats ne semble donc pas altérée par des déformations antérieures.

Il n'en est pas de même pour le module de conservation G' (figure 10). Dans le cas du vulcanisat de caoutchouc naturel, G' diminue notablement au fur et à mesure qu'augmente l'allongement de pré-extension, la réduction atteignant presque 50 % de la valeur initiale pour un allongement quelque peu supérieur à 200 %. Parallèlement, la résistivité électrique de ce mélange est multipliée par 200 et sa déformation permanente atteint près de 80 %.

Le comportement des vulcanisats de SBR et de cis-polybutadiène est nettement différent de celui du caoutchouc naturel : après une pré-extension de presque 200 %, ils retrouvent pratiquement les mêmes valeurs de G' et de résistivité électrique. Il faut appliquer un allongement de 250 % pour observer avec le SBR une réduction de G' de 20 % ; un conditionnement aussi sévère n'a pu être appliqué au cis-polybutadiène, des ruptures dans les mâchoires se produisant au cours de la pré-extension. Quant aux rémanences de ces deux vulcanisats, elles sont toujours inférieures à celle du caoutchouc naturel (fig. 10).

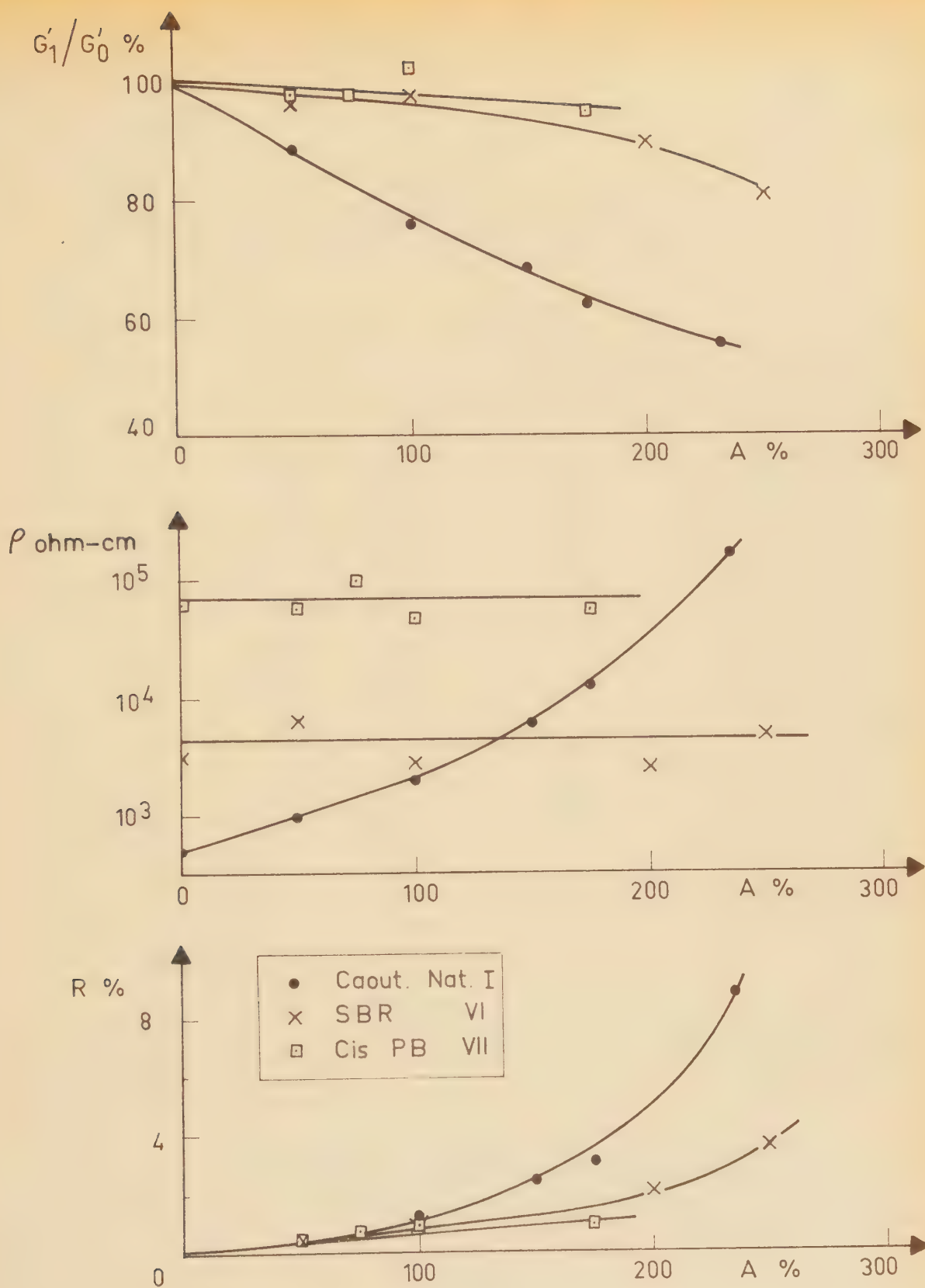


FIG. 10 - INFLUENCE DE L'AILLONNEMENT DE PRE-EXTENSION SUR LES PROPRIETES DES MELANGES I, VI, VII.

Tableau V

Influence de l'allongement de pré-extension
sur les propriétés des mélanges I, VI et VII

- Fréquence 0,3 Hertz - Température 25° C -

Mélange	A %	G'_{10}/G'_0 %	$tg \delta_{10}/tg \delta_0$ %	ρ ohm.cm	R %
I Caoutchouc naturel	50	88,8	97,1	$10,8 \cdot 10^2$	0,4
	100	76,4	100,6	$20,4 \cdot 10^2$	1,2
	150	68,4	98,1	$62,1 \cdot 10^2$	2,5
	175	62,4	93,5	$12,6 \cdot 10^3$	3,1
	233	56,2	104,3	$17,2 \cdot 10^4$	8,7
VI S B R	50	96,7	97,0	$6,4 \cdot 10^3$	0,5
	100	98,1	96,1	$2,9 \cdot 10^3$	0,8
	200	89,3	107,3	$2,5 \cdot 10^3$	2,1
	250	80,5	101,0	$5,2 \cdot 10^3$	3,66
VII Cis-poly- butadiène	50	97,7	96,5	$6,1 \cdot 10^4$	0,5
	75	93,1	96,5	$10,5 \cdot 10^4$	0,8
	100	102,3	91,8	$4,9 \cdot 10^4$	0,9
	175	95,0	100,0	$5,4 \cdot 10^4$	1,00

2°) Système de vulcanisation

Les mélanges caoutchouc naturel + noir HAF et cis-polybutadiène + noir HAF ont été vulcanisés par du peroxyde de dicumyle (vulcanisats VIII et IX). On obtient des vulcanisats plus souples que par une vulcanisation avec le système soufre-Santocure (tableau II).

Les propriétés observées après conditionnement mécanique sont rassemblées dans le tableau VI et sur la figure 11. Là encore, on ne constate pas de variations significatives de $tg \delta$.

Tableau VI

Influence de l'allongement de pré-extension
sur les propriétés des mélanges VIII-IX
- Fréquence 0,3 Hertz - Température 25° C -

Mélange	A%	G'_1/G'_0 %	$tg\delta_1/tg\delta_0$ %	ρ ohm.cm	R %
VIII	50	100,3	98,1	$1,3 \cdot 10^4$	0,3
	100	95,2	104,3	$1,1 \cdot 10^4$	0,5
	160	95,0	98,8	$0,7 \cdot 10^4$	0,7
IX	100	93,4	104,0	$3,4 \cdot 10^4$	1,2
	160	91,1	104,5	$4,2 \cdot 10^4$	2,1

Sur la figure 11, on a représenté également les résultats relatifs aux vulcanisats I et VII afin d'examiner l'influence du système de vulcanisation. On constate que les deux vulcanisats au peroxyde de dicumyle réagissent de façon analogue : le module de conservation G' et la résistivité électrique ne sont guère influencés par une pré-extension et leur rémanence reste faible.

Ainsi le système de vulcanisation ne modifie pas le comportement du cis-polybutadiène alors que dans le cas du caoutchouc naturel il n'en est pas de même, puisque les propriétés dynamiques et électriques du vulcanisat I (soufre-Santocure) varient nettement après conditionnement mécanique.

Signalons en outre que nous avons vérifié pour le mélange I que le degré de vulcanisation ne modifiait pratiquement pas les conclusions précédentes. Après une pré-extension de 100 %, nous avons en effet constaté une variation relative de G' de 80 % pour un mélange sous-vulcanisé, et de 75 % pour le mélange à l'optimum et pour un mélange sur-vulcanisé.

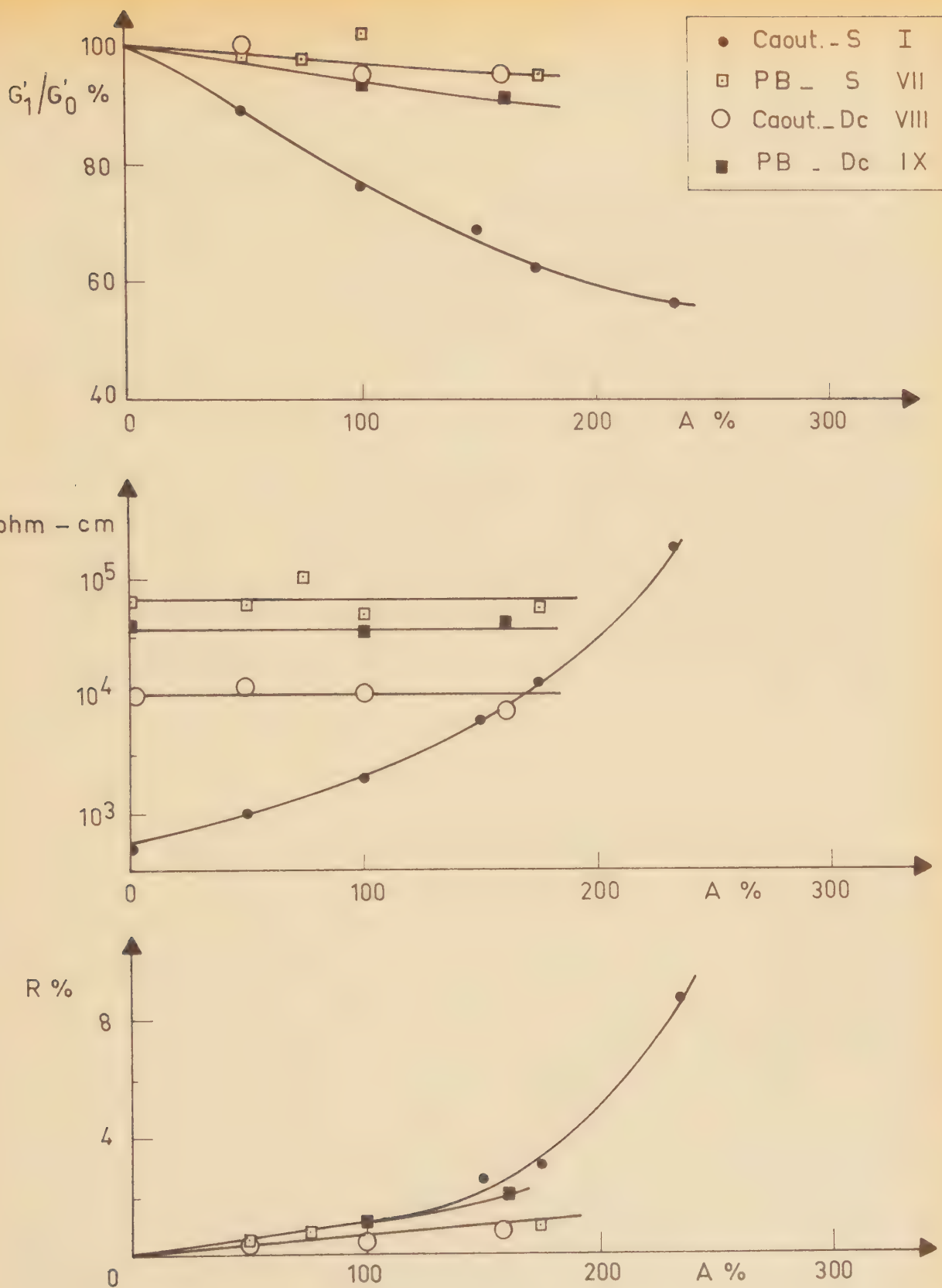


FIG. 11 - INFLUENCE DE L'ALLONGEMENT DE PRE-EXTENSION SUR LES PROPRIETES DES MELANGES I, VII, VIII, IX.

3°) Type de noir de carbone

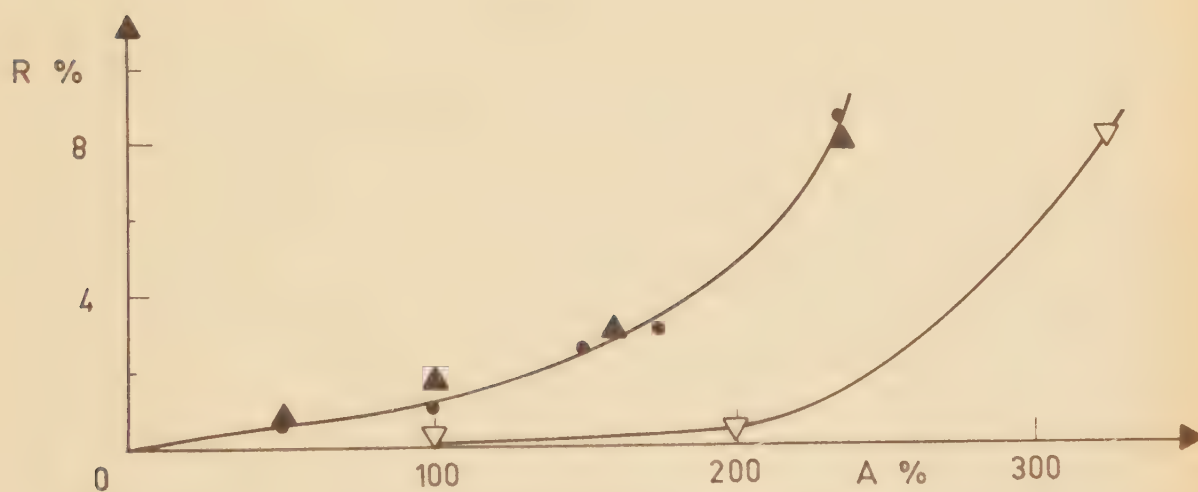
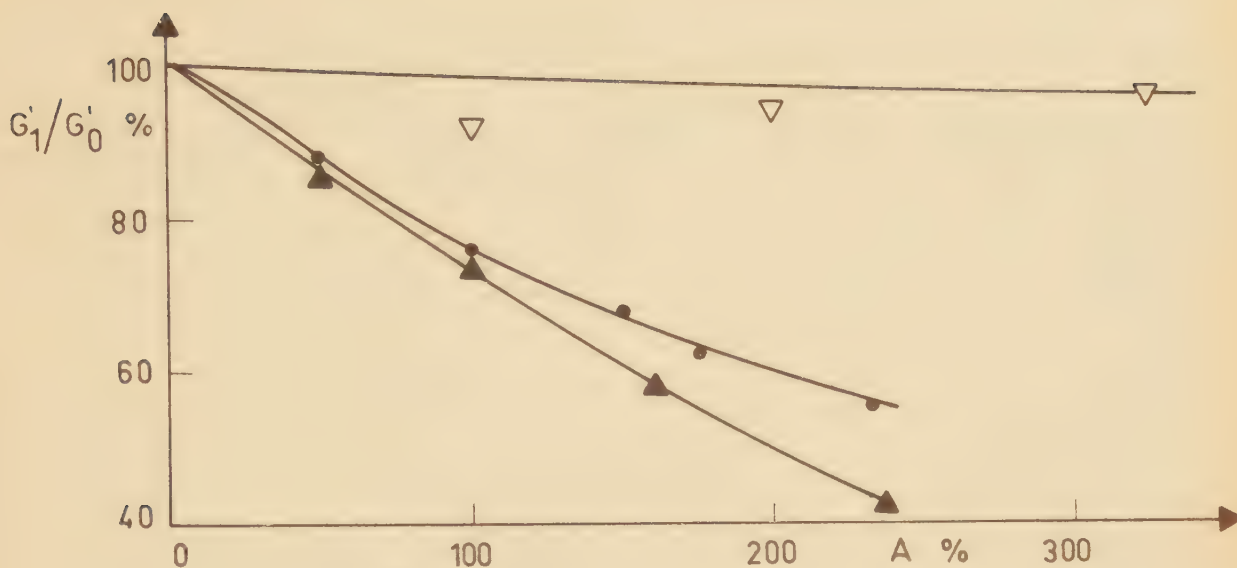
Tous les vulcanisats étudiés jusqu'à présent contenaient le même noir de carbone renforçant du type "furnace" : le noir HAF (High Abrasion Furnace), dont les particules, sensiblement sphériques, ont un diamètre moyen d'environ $27 \text{ m}\mu$. Pour compléter ce travail, on a incorporé au caoutchouc naturel d'autres noirs de carbone, toujours à raison de 30 volumes pour 100 parties de caoutchouc et en utilisant le système soufre - Santocure pour la vulcanisation.

Nous avons tout d'abord choisi un noir thermique non renforçant à particules beaucoup plus grosses ($250 \text{ m}\mu$), le MT (vulcanisat II) et un noir renforçant du type "channel", le MPC (vulcanisat III), ayant des particules sensiblement de même diamètre que celles du noir HAF. Les résultats sont indiqués au tableau VII et sur la figure 12. Comme on pouvait s'y attendre, le vulcanisat II, non renforcé, conserve sensiblement les mêmes propriétés, même après une pré-extension supérieure à 300 %. Par contre, avec le noir MPC, on retrouve des variations importantes du module de conservation G' après conditionnement mécanique, l'effet est même plus marqué que pour le noir HAF.

Tableau VII

Influence de l'allongement de pré-extension
sur les propriétés des mélanges III et II
- Fréquence 0,3 Hertz - Température 25°C -

Mélange	A %	G'_1/G'_0 %	$\text{tg}\delta_1/\text{tg}\delta_0$ %	ρ ohm.cm	R %
III	50	86,2	108,0	$6,0 \cdot 10^6$	0,8
	100	74,2	110,3	$5,2 \cdot 10^6$	1,8
	160	58,5	117,0	$> 10^8$	3,0
	233	42,1	113,2	$> 10^8$	8,0
II	100	93,3	99,6	-	0,1
	200	95,2	125,0	-	0,4
	325	97,1	116,4	-	8,3



●	Caout. _HAF_ S I
▽	" " MT _S II
▲	" " MPC _S III

Fig. 12 - INFLUENCE DE L'ALLONGEMENT ET DE L'EXTENSION SUR LES PROPERTIES DES MELANGES I, II, III.

Nous avons également porté notre attention sur une autre caractéristique des noirs de carbone : leur plus ou moins grande tendance à former des agglomérats, ce qu'on désigne couramment par "structure du noir" (9). Actuellement, on sait fabriquer des noirs de carbone ne différant que par leur degré de "structure" (10). Par exemple, dans la série des noirs HAF, il existe un noir basse structure, le HAF-BS, et un noir haute structure, le HAF-HS, celui que nous avons utilisé jusqu'à présent possédant une structure moyenne (*).

Les résultats obtenus avec le noir basse structure (vulcanisat IV) et le noir haute structure (vulcanisat V) sont reportés dans le tableau VIII et sur la figure 13. Pratiquement, on n'observe aucune différence entre ces deux vulcanisats et le mélange I contenant le noir HAF moyenne structure : après conditionnement mécanique, les variations de G' et de la résistivité électrique sont également importantes pour les trois vulcanisats.

Tableau VIII

Influence de l'allongement de pré-extension
sur les propriétés des mélanges IV et V
- Fréquence 0,3 Hertz - Température 25° C -

Mélange	A %	G'_1/G'_0 %	$tg\delta_1/tg\delta_0$ %	ρ ohm.cm	R %
IV	50	92,5	88,8	$5,6 \cdot 10^2$	0,7
	100	78,6	106,0	$1,1 \cdot 10^3$	1,2
	160	65,4	96,4	$3,7 \cdot 10^3$	3,0
	200	56,0	99,4	$9,2 \cdot 10^3$	5,4
V	50	92,7	92,0	$4,0 \cdot 10^2$	0,5
	100	81,2	99,2	$7,0 \cdot 10^2$	1,7
	160	70,0	91,2	$2,7 \cdot 10^3$	3,8
	200	61,8	88,0	$5,8 \cdot 10^3$	7,6

(*) La caractérisation technologique de la structure des noirs de carbone est décrite dans l'annexe I.

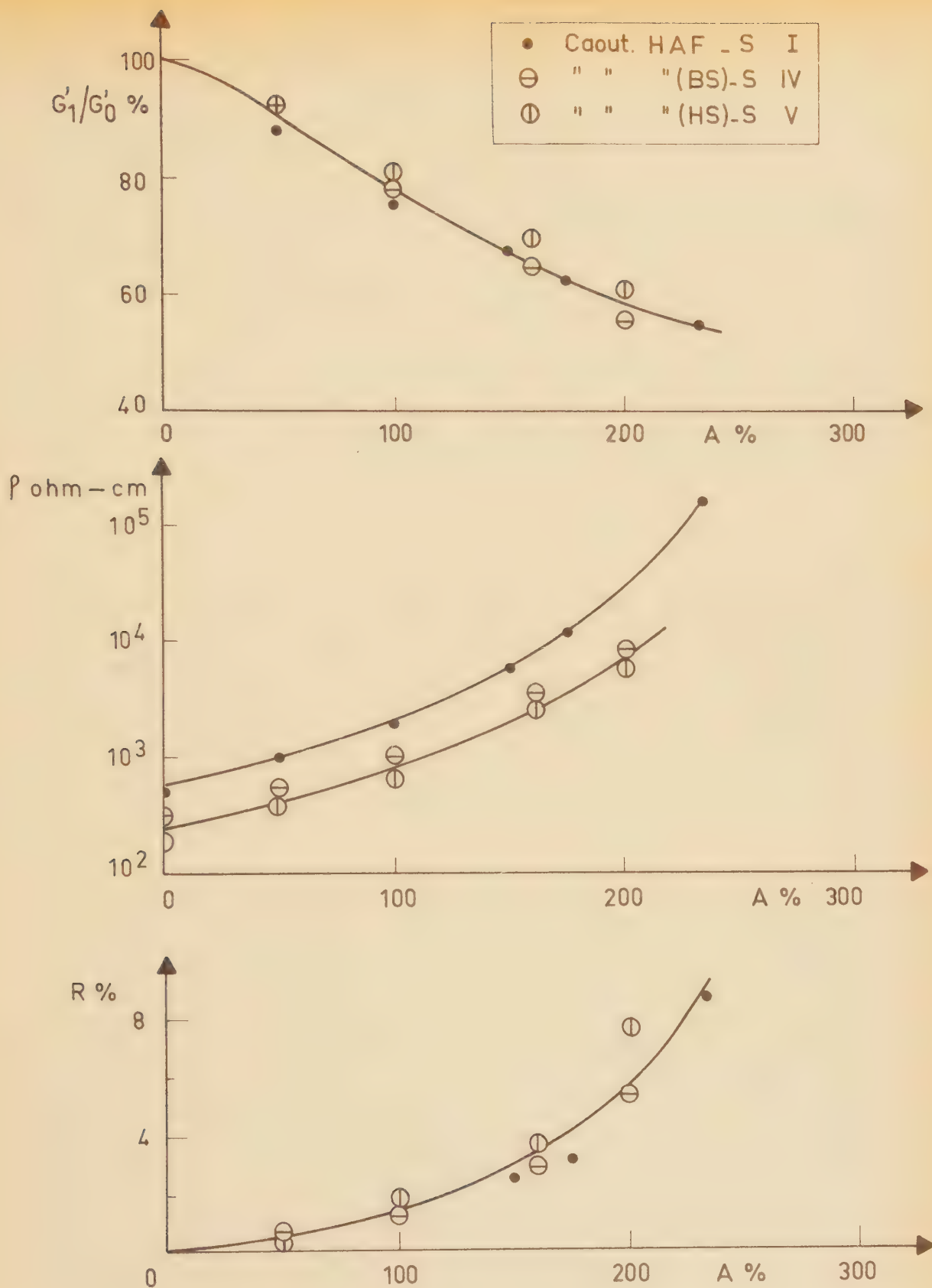


FIG. 13 - INFLUENCE DE L'ALLONGEMENT DE PRE-EXTENSION SUR LES PROPRIETES DES MELANGES I, IV, V.

V - DISCUSSION

Selon l'influence d'une pré-extension sur leurs propriétés, les vulcanisats examinés précédemment se classent en deux groupes :

. Groupe du type "quasi-irréversible" :

Les vulcanisats I, III, IV et V, tous à base de caoutchouc naturel vulcanisé par le système soufre - Santocure et contenant des noirs de carbone renforçants ; même après un repos prolongé, leur module de conservation G' et leur résistivité électrique sont fortement influencés par une déformation antérieure.

. Groupe du type "quasi-réversible" :

Les vulcanisats II, VI, VII, VIII et IX ; après un temps de repos assez long, leur module G' et leur résistivité électrique ont pratiquement "oublié" les effets du conditionnement mécanique. Dans ce groupe figurent les mélanges préparés à partir, soit de caoutchouc naturel ou de cis-polybutadiène vulcanisé par un peroxyde organique, soit de SBR ou de cis-polybutadiène vulcanisé par le système soufre - Santocure, tous ces vulcanisats contenant un même noir de carbone renforçant, le noir HAF. On y trouve également le mélange à base de caoutchouc naturel vulcanisé par le système soufre - Santocure, mais contenant un noir thermique non renforçant.

Ayant constaté des différences importantes entre les comportements des divers vulcanisats, il nous a alors paru intéressant de mesurer l'énergie dissipée au cours d'un cycle de déformation pour chacun des vulcanisats. On peut penser en effet que les modifications irréversibles des mélanges sont liées, au moins partiellement, à l'énergie dissipée au cours de la pré-extension. Nous avons donc enregistré, sur éprouvettes anneaux, des cycles de traction jusqu'à 200 % d'allongement à la vitesse d'extension de 10 % par seconde. Ensuite, nous avons calculé l'énergie E_1 nécessaire pour déformer le vulcanisat, ainsi que l'énergie E_2 dissipée au cours du cycle. Les résultats sont indiqués dans le tableau IX. Pour les quatre vulcanisats du groupe quasi-irréversible, l'énergie de déformation reste comprise entre 6 et 8 joules/cm³ et l'énergie dissipée entre 3 et 4 joules/cm³. Pour ceux du groupe quasi-réversible, les énergies varient entre des limites plus larges, mais on remarque que le vulcanisat VI, à base de SBR, donne des valeurs très voisines de celles du vulcanisat I, préparé à partir de caoutchouc naturel. Il ne semble donc pas que les différences

signalées précédemment puissent s'expliquer simplement par des considérations énergétiques.

Tableau IX

Energie E_1 de déformation et énergie E_2 dissipée
au cours d'un cycle de traction

(Allongement 200 %)

	Mélange	E_1 joule/cm ³	E_2 joule/cm ³	$E_2/E_1 \times 100$ hystérésis
Groupe du type quasi-irréversible	I	7,9	4,3	54 %
	III	5,9	3,1	53 %
	IV	6,1	3,0	49 %
	V	7,5	4,3	57 %
Groupe du type quasi-réversible	II	3,1	0,7	22 %
	VI	7,8	3,9	51 %
	VII	4,9	1,8	36 %
	VIII	3,6	2,1	57 %
	IX	2,4	1,1	47 %

A ce propos, il est d'ailleurs important de souligner que les différences de comportement, après pré-extension, entre les vulcanisats des deux groupes ne peuvent être mises en évidence que pour des propriétés mesurées sur la matière au repos ou faiblement déformée (résistivité électrique, propriétés dynamiques, par exemple). Si on examine, en effet, des courbes de traction successives, on retrouve un fait bien connu : la courbe de deuxième traction est située nettement en dessous de la première, quel que soit le vulcanisat. Ceci est illustré sur les figures 14 et 15, respectivement pour les vulcanisats I et VI. Après un chauffage de 4 heures à 70° C, la matière recouvre en partie ses caractéristiques initiales de traction ; toutefois, il reste un écart substantiel traduisant des modifications probablement irréversibles au sein des vulcanisats. Il est en outre intéressant de noter que,

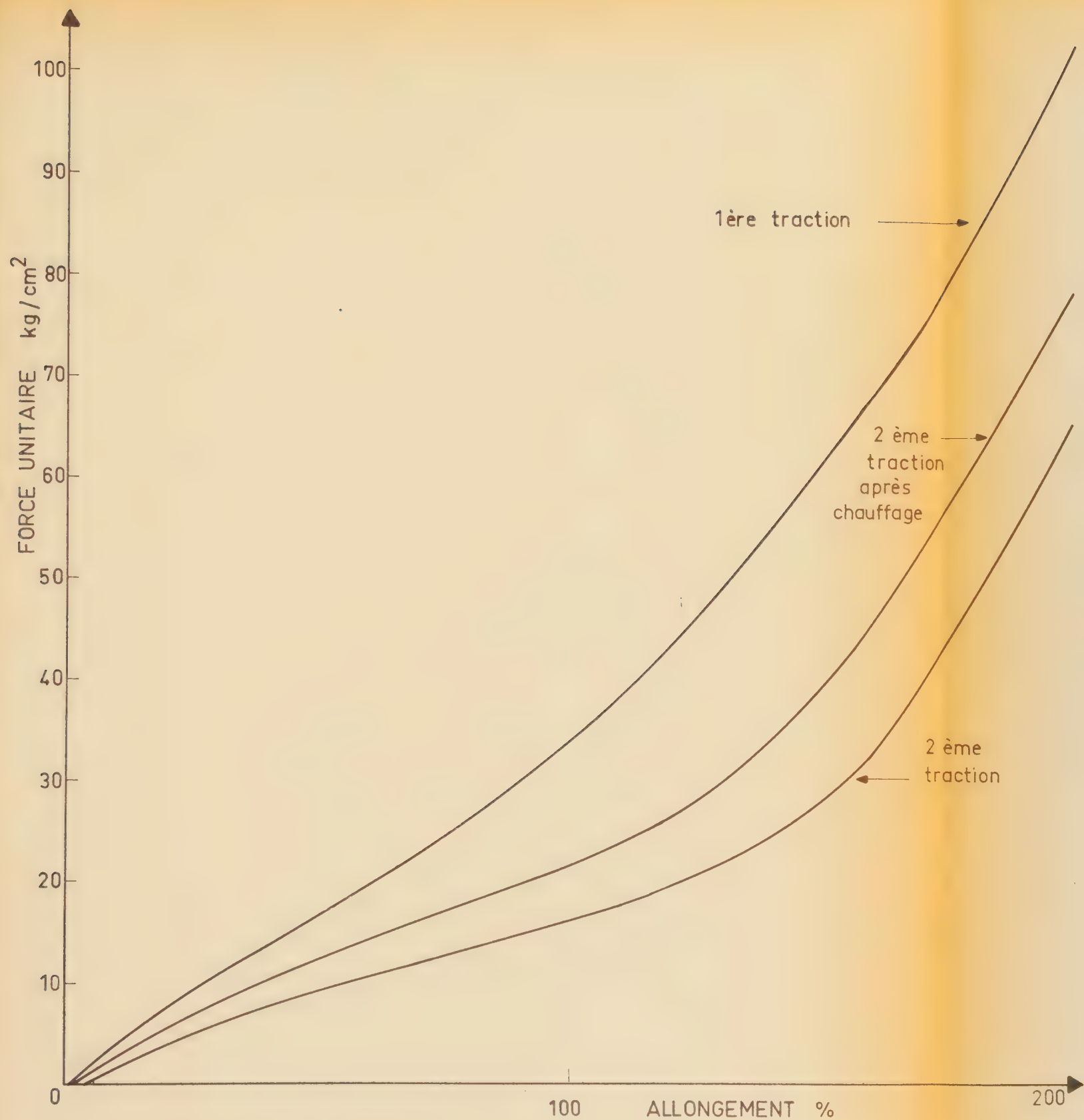


FIG. 14 - COURBES TENSION-ALLONGEMENT DU VULCANISAT I : INFLUENCE DE TRACTION SUCCESSIVE

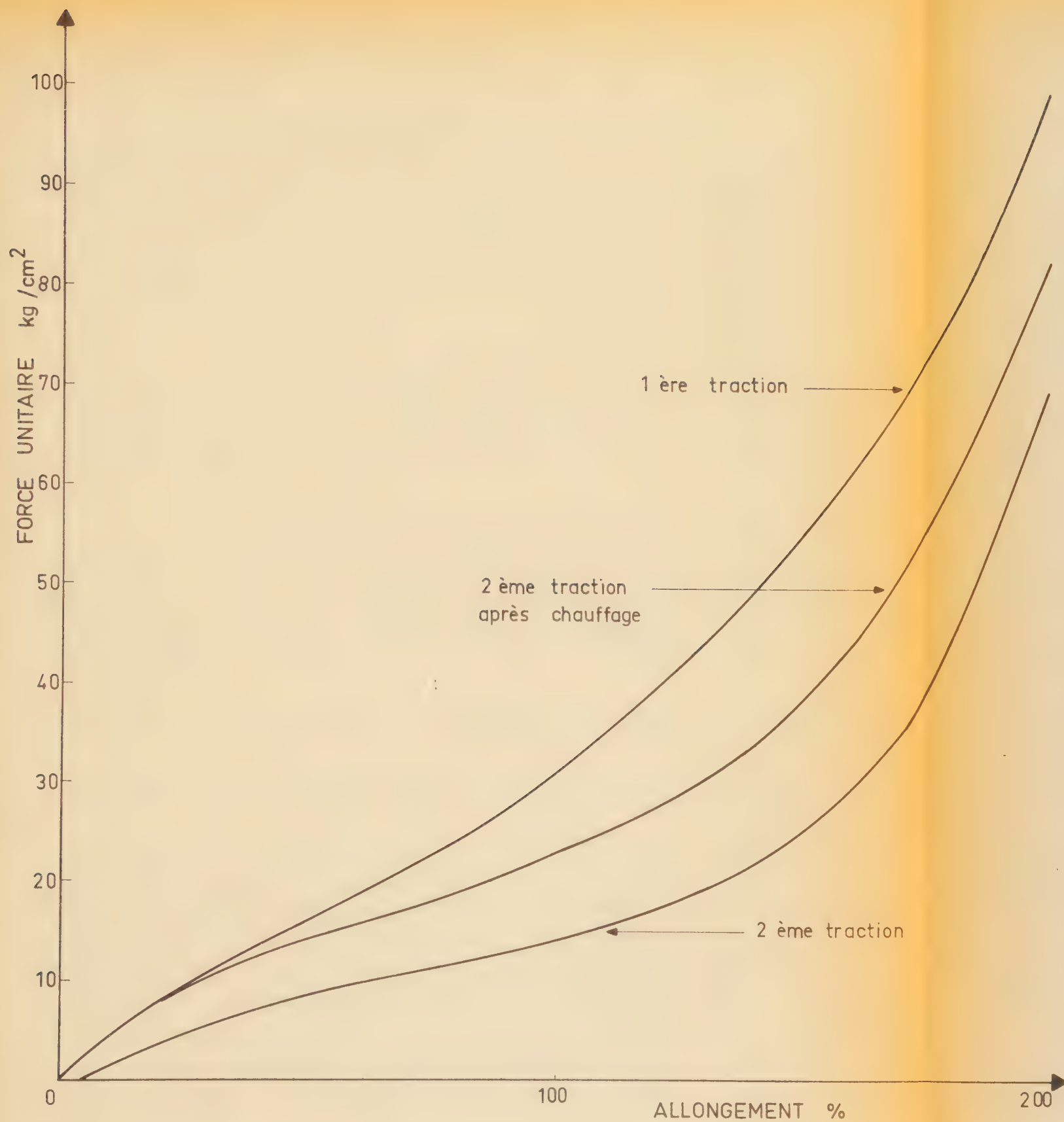


FIG. 15 - COURBES TENSION-ALLONGEMENT DU VULCANISAT VI : INFLUENCE DE TRACTION SUCCESSIONS.

pour le vulcanisat VI, jusqu'à environ 30 % d'allongement, la deuxième traction après chauffage donne une courbe sensiblement confondue avec celle de première traction, alors que des différences subsistent dans le cas du vulcanisat I (fig. 14 et 15). On retrouve ici les observations déjà faites à propos du module de conservation et de la résistivité électrique sans pour autant recueillir des informations complémentaires permettant d'interpréter les comportements des vulcanisats de chacun des deux groupes.

A cet égard, il y a lieu toutefois de souligner l'étroit parallélisme existant, après conditionnement mécanique, entre les variations du module de conservation G' et de la résistivité électrique ρ : pour les vulcanisats de type quasi-réversible, G' et ρ reviennent sensiblement aux valeurs mesurées avant déformation, alors qu'il n'en est pas de même pour ceux de l'autre type.

Or, on sait que la conductibilité électrique des mélanges contenant des noirs de carbone est due à la formation, au sein du caoutchouc, de chapelets de particules plus ou moins continus. Lors du conditionnement mécanique, cette "structure" particulière se trouve fortement perturbée et la résistivité électrique augmente de façon notable. Lorsqu'on supprime la déformation, la "structure" du noir a tendance à se reconstruire :

- presque totalement pour les vulcanisats "quasi-réversibles" puisque leur conductibilité retrouve sa valeur originelle ;
- partiellement pour les vulcanisats "quasi-irréversibles" puisque leur résistivité reste environ 100 fois plus grande.

Tout se passe alors, dans ce dernier cas, comme si les particules de noir ne pouvaient plus réoccuper leurs positions primitives dans la matrice caoutchouc, tandis que pour les autres vulcanisats elles retrouveraient plus aisément leur configuration initiale. Peut-on en déduire que les chaînes macromoléculaires sont liées plus fortement aux particules de noir dans le cas des vulcanisats de type quasi-réversible ? On comprendrait alors que la distribution des particules soit moins perturbée après déformation de la matière.

S'il en était ainsi, on devrait s'attendre à des différences entre les caractéristiques de gonflement maximum par un solvant des vulcanisats de chacun des deux groupes.

En particulier, la restriction de gonflement de la matrice caoutchouc due à la présence de la charge devrait être plus grande pour les vulcanisats quasi-réversibles. Pour le vérifier, nous avons effectué des mesures de gonflement maximum (*) dans le benzène pour les vulcanisats I, VI et VIII ainsi que pour les vulcanisats pure-gomme correspondants en fonction de la durée de vulcanisation à 143° C.

Les résultats de ces mesures sont indiqués au tableau X et sur la figure 16 a . pour les vulcanisats I et VI, on constate que le palier de gonflement maximum est atteint plus tôt que pour les vulcanisats pure-gomme ; ceci n'est pas surprenant puisqu'on sait que les noirs de carbone de type "furnace" accélèrent la vulcanisation des mélanges caoutchouc-soufre-accélerateur. Par contre, dans le cas de la vulcanisation par le peroxyde de dicumyle (vulcanisat VIII), les courbes des vulcanisats chargé et pure-gomme évoluent parallèlement.

En outre, on vérifie bien que les mélanges contenant du noir HAF gonflent nettement moins que les mélanges pure-gomme. Toutefois, l'effet de restriction apporté par la charge, exprimé par le quotient des gonflements maxima du mélange chargé et du mélange pure-gomme, est sensiblement le même pour les trois vulcanisats lorsqu'ils sont suffisamment rétiifiés (tableau XI et figure 16 b). Contrairement à l'hypothèse avancée précédemment, les chaînes macromoléculaires ne semblent donc pas liées plus fortement aux particules de noir dans le cas des vulcanisats de type quasi-réversible.

Ainsi, il ne nous semble guère possible actuellement de pouvoir expliquer les différences notables de sensibilité au conditionnement mécanique entre les vulcanisats des deux groupes à la lumière des notions courantes sur les interactions polymères - charges dans les mélanges contenant des noirs de carbone. On peut toutefois rapprocher nos observations de celles faites par R. CHASSET et P. THIRION (11) : l'extension provoque une plus grande anisotropie électrique pour les vulcanisats de caoutchouc naturel que pour ceux de SBR. Ces auteurs en avaient déduit que des structures orientées se produisaient plus intensément dans les vulcanisats de caoutchouc naturel et que la répartition spatiale des particules de noir de carbone, au sein de l'élastomère, devait jouer un rôle important dans la formation de ces structures. Il paraît vraisemblable que ces mêmes structures orientées, qui se formeraient au cours de la pré-extension, puissent intervenir ultérieurement pour s'opposer plus ou moins au retour des particules de noir dans leur configuration initiale.

(*) Le mode opératoire utilisé est décrit dans l'annexe II.

Tableau X

Gonflement maximum dans le benzène des vulcanisats
en fonction de la durée de vulcanisation à 143° C
(Q en pourcentage)

Durée de vulcanisation (minutes)		10	17	20	30	40	50	60
Mélange I Caoutchouc + S-acc.	Q ₀	-	432	364	348	345	-	352
	Q ₁	305	269	267	264	267	-	271
Mélange VI SBR + S-acc.	Q ₀	-	-	-	1050	527	492	479
	Q ₁	-	-	425	400	345	344	342
Mélange VIII Caoutchouc + DiCup	Q ₀	887	-	606	539	-	468	-
	Q ₁	626	-	465	418	-	360	-

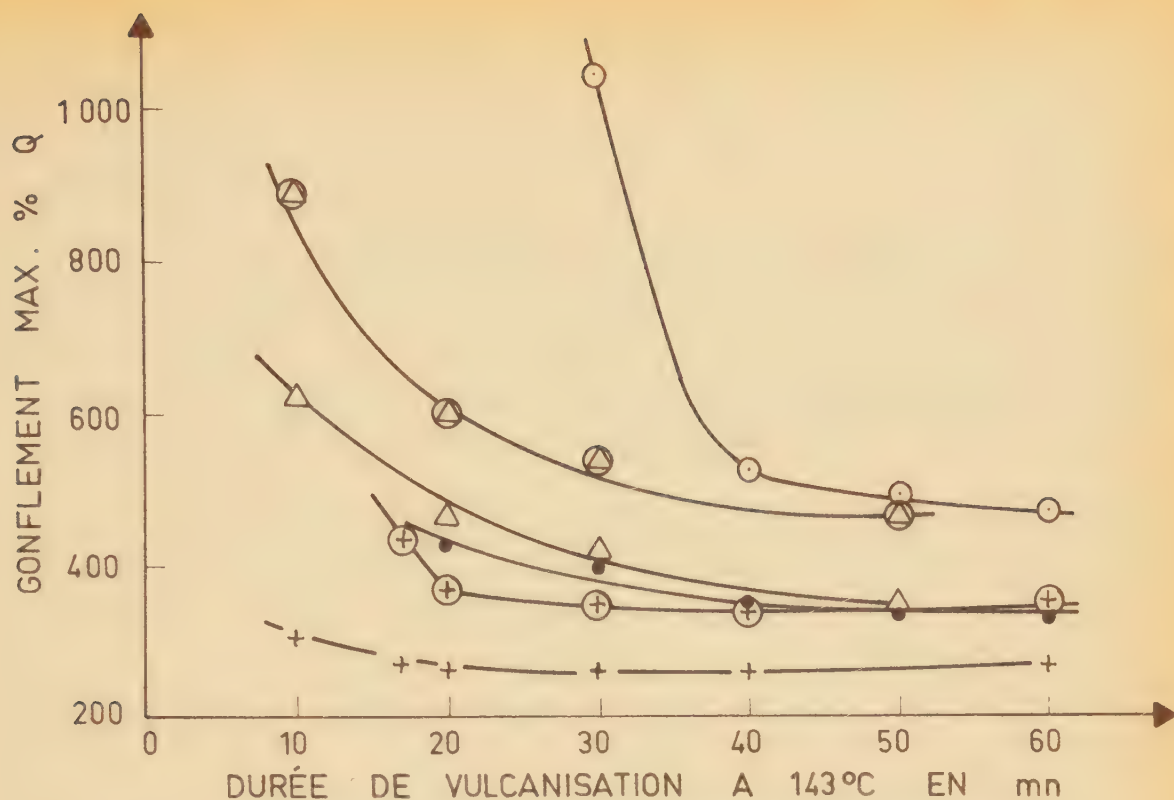
Q₀ mélange pure-gomme

Q₁ mélange contenant 30 volumes de noir HAF.

Tableau XI

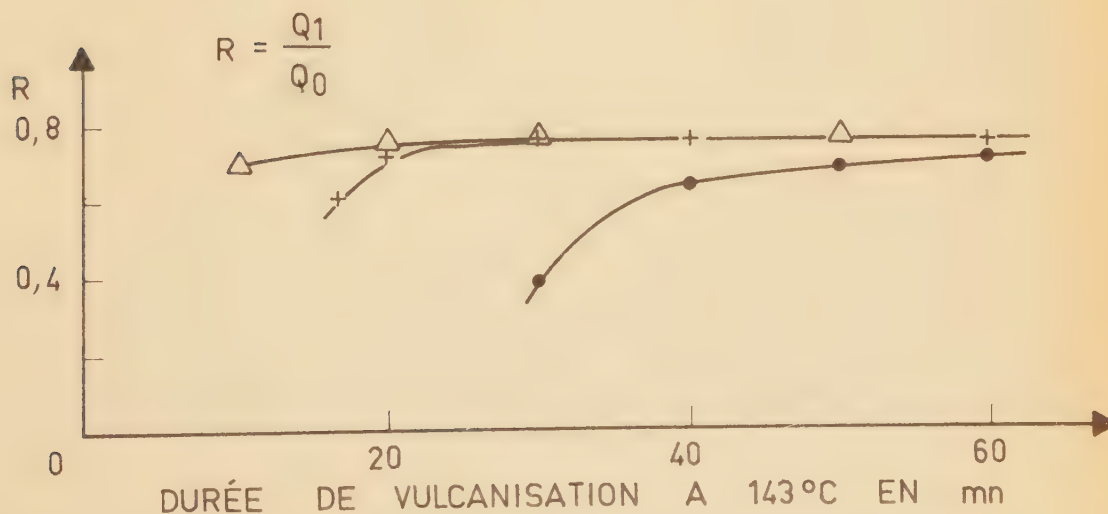
Coefficient de réduction du gonflement maximum
pour les vulcanisats I, VI et VIII

$R = \frac{Q_1}{Q_0}$	Durée de vulcanisation (minutes)						
	10	17	20	30	40	50	60
Mélange I	-	0,62	0,73	0,75	0,77	-	0,76
Mélange VI	-	-	-	0,58	0,65	0,69	0,71
Mélange VIII	0,70	-	0,76	0,77	-	0,76	-



c/c naturel + S, accélérateur : pure gomme ⊕, chargé +
 c/c naturel + DiCup : pure gomme ⊗, chargé Δ
 SER + S, accélérateur : pure gomme O, chargé •

FIG. 16a - GONFLEMENT MAXIMUM DANS LE BENZENE EN FONCTION DE LA DURÉE DE VULCANISATION.



c/c naturel, S, acc. : +
 c/c naturel, DiCup : Δ
 SER + S, acc. : •

VI - CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif de préciser l'influence de déformations antérieures de grande amplitude sur les propriétés dynamiques en basse fréquence des vulcanisats contenant des noirs de carbone. A cette fin, on a mesuré, à l'aide d'un pendule de torsion, le module de conservation et la tangente de l'angle de pertes mécaniques d'éprouvettes avant et après extension à différents allongements.

Pour tous les vulcanisats examinés, on a constaté que $\tan \delta$ reste sensiblement constant ; autrement dit, leur capacité d'amortissement ne dépend pratiquement pas des déformations auxquelles ils ont été soumis.

Par contre, les résultats relatifs au module de conservation nous ont amené à classer les vulcanisats en deux groupes :

- un groupe de type "quasi-réversible" : le module des vulcanisats est sensiblement le même qu'avant déformation après un certain repos ;
- un groupe de type "quasi-irréversible" : même après repos et traitement thermique, les vulcanisats présentent un module nettement plus faible après déformation ; la réduction du module est d'autant plus grande que l'allongement de pré-extension est plus élevé.

Dans le groupe "quasi-irréversible" se classent les mélanges de caoutchouc naturel contenant des noirs de carbone renforçants, vulcanisés par le système soufre - Santocure. Dans l'autre groupe, figurent ces mêmes mélanges vulcanisés par un peroxyde organique ainsi que des mélanges renforcés, préparés à partir de SBR et de cis-polybutadiène, et vulcanisés par l'un ou par l'autre des systèmes précédents ; on y trouve également les vulcanisats de caoutchouc naturel non renforcés.

L'étroit parallélisme constaté entre les effets d'une pré-extension sur les variations du module dynamique et de la résistivité électrique indique que les contacts entre les particules de noir de carbone doivent jouer un rôle important dans les phénomènes observés. Tout se passe comme si la distribution spatiale des particules de noir au sein de l'élastomère, fortement perturbée par la déformation, pouvait se reconstruire assez facilement dans le cas des vulcanisats

du type "quasi-réversible" lorsqu'on supprime la contrainte, tandis qu'il se produirait des "blocages" pour les vulcanisats "quasi-irréversibles" . Les causes de cette différence de comportement n'apparaissent pas encore clairement.

Sur le plan pratique, ce travail montre qu'il est désirable de compléter les mesures généralement faites sur des éprouvettes fraîchement vulcanisées par des mesures après conditionnement mécanique. En effet, afin de prévoir correctement le comportement en service des amortisseurs, ressorts, accouple-ments élastiques, blocs antivibratoires, travaillant souvent de façon intermittente et avec des flèches variables, il est important de savoir dans quelle mesure leurs propriétés dynamiques sont susceptibles de se modifier. Sur la base de nos résultats, nous proposons donc comme conditionnement mécanique type : extension à 150 % d'allongement pendant 24 heures, suppression des contraintes, puis chauffage de 4 heures à 70° C. La mesure des caractéristiques dynamiques des élastomères chargés avant et après ce conditionnement fournirait alors un critère de stabilité de leurs propriétés.

R é f é r e n c e s

- (1) M. GAJEWSKI et R. CHASSET - Rev. Gén. Caout. Plast. 45 , 2
187-193 (1968)
- (2) J.R. SCOTT - Physical Testing of Rubbers, Maclarson & Sons
Ltd. London, p. 13 (1965)
- (3) A.R. PAYNE et J.R. SCOTT - Engineering Design with Rubber ,
Maclarson & Sons Ltd. London, pp. 34-45 (1960)
- (4) R.H. NORMAN - Conductive Rubber - Maclarson & Sons Ltd.
London, pp. 32-35 (1957)
- (5) D. BULGIN - Transactions of IRI 21, 188 (1945)
- (6) L. MULLINS - Rubber Reviews 1969. Rub. Chem. Tech.
- (7) C.J. NEDERVEEN et C.W. VANDER WAL - Rheologica Acta 6,
316 (1967)
- (8) ISO/TC 45, Second draft proposal : Resistivity of conductive
and antistatic natural and synthetic rubbers. Document 1154
(1967)
- (9) A. VOET - Rubber Chem. Tech. 37, 631 (1964)
- (10) E.B. HANSEN et F.C. CHURCH - Bulletin Technique FRG-11.
Cabot
- (11) R. CHASSET et P. THIRION - Rev. Gén. Caout. 38, 1455 (1961)

A n n e x e I

Indice de structure des noirs de carbone : absorption d'huile

L'indice d'absorption d'huile est défini comme le volume minimal d'huile par gramme de poudre donnant, dans des conditions bien définies, d'incorporation, un mélange ne présentant plus de vides.

La détermination se fait dans un mélangeur permettant de mesurer le couple résistant ; l'huile est introduite à l'aide d'une burette à débit constant. Lorsque la substance passe de l'état pulvérulent à un état "semi-plastique", le couple résistance augmente brusquement et un dispositif automatique arrête le débit de l'huile.

On calcule l'indice d'huile de la façon suivante :

$$\text{indice} = \frac{A}{B} \times 100$$

où A désigne le volume d'huile, en cm³
et B la masse de l'échantillon de noir de carbone, en gramme.

Les noirs de carbone à haute structure sont caractérisés par une forte absorption d'huile.

Les noirs de carbone de type HAF, que nous avons examinés, ont comme indice d'huile :

HAF-BS (basse-structure)	: 67
HAF normal	: 103
HAF-HS (haute-structure)	: 122

A n n e x e II

Mesure du gonflement maximum des vulcanisats

Un échantillon du vulcanisat est immergé dans du benzène, pendant six jours, à l'abri de la lumière. Cette durée assez longue a été retenue afin d'être certain d'avoir obtenu l'équilibre de gonflement pour tous les vulcanisats.

L'échantillon est ensuite retiré du benzène, légèrement séché sur un papier filtre et rapidement placé dans un pèse-filtre, préalablement taré. Soit alors m_1 la masse du vulcanisat gonflé.

Pour connaître la masse m_2 du vulcanisat à l'état sec, on pourrait peser l'échantillon avant gonflement. En fait, il est préférable d'évaporer l'échantillon gonflé jusqu'à poids constant afin de tenir compte des substances contenues dans le mélange et susceptibles de passer en solution dans le benzène.

Le gonflement maximum du vulcanisat, par rapport à la phase caoutchouc, est calculé ensuite de la façon suivante :

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times \frac{d_c}{d_s} \times \frac{100}{x}$$

où d_s est la masse volumique du benzène
 d_c est la masse volumique du vulcanisat pure-gomme
 x est le pourcentage en poids d'élastomère contenu dans le vulcanisat.

